

ATTI

DELLA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCLVII

1960

SERIE OTTAVA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

VOLUME XXVIII

(1° semestre 1960)



ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1960



RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 16 gennaio 1960

Presiede il Socio anziano GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Geometria. — *Sull'elemento lineare proiettivo di una congruenza di rette nello spazio a cinque dimensioni.* Nota (*) del Corrisp. ALESSANDRO TERRACINI.

1. — In lavori pubblicati in questi ultimi mesi, indipendentemente l'uno dall'altro, F. Marcus ⁽¹⁾ e A. Svec ⁽²⁾ hanno considerato, per una congruenza di rette appartenente allo spazio S_5 , delle forme differenziali frazionarie, alle quali hanno dato il nome di *elemento lineare proiettivo della congruenza*.

Entrambi gli Autori citati hanno messo le loro considerazioni in relazione con lavori preesistenti: per esempio il Marcus, con certe mie vecchie ricerche, dove compaiono congruenze W iperspaziali, o la deformabilità proiettiva del 3° ordine di una superficie dello S_5 , e anche — per quanto riguarda più precisamente l'elemento lineare proiettivo — con un lavoro di Beniamino Segre, il quale aveva già considerata la medesima espressione ora introdotta da Marcus, nel caso particolare di una congruenza quadratica ⁽³⁾.

(*) Presentata nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) F. MARCUS, *Elementul liniar proiectiv al unei congruente de drepte din S_5* , « Academia R.P.R., Filiala Jasi, Studii si Cercetari stiintifice, Matematica », anul X, pp. 129-140 (1959). Verso la fine di questo lavoro (p. 138), in nota, si accenna al lavoro di Svec.

(2) A. SVEC, *Les surfaces R dans les espaces projectifs de dimension impaire*, « Czechoslovak Mathematical Journal », t. 9 (84), pp. 243-262 (1959).

(3) B. SEGRE, *L'élément linéaire projectif d'une congruence quadratique de droites*, « Bull. de l'Ac. Roy. de Belgique » (5), t. XXXIX, pp. 481-489 (1953).

Lo Svec definisce un elemento lineare proiettivo per una congruenza di rette appartenente ad un qualsiasi spazio di dimensione dispari; e l'espressione da lui definita come tale, nel caso particolare dello spazio ordinario, si riduce all'elemento lineare proiettivo, quale - modificando opportunamente un'espressione precedentemente introdotta da Fubini - lo aveva definito l'autore delle presenti linee.

Però i due Autori non mettono in relazione gli elementi lineari proiettivi da loro introdotti per una congruenza rettilinea dello S_5 (elementi lineari proiettivi non sostanzialmente diversi tra loro, come ora si dirà), con un'altra nozione che ho avuto occasione di considerare circa vent'anni fa in un lavoro pubblicato in Argentina, che ha avuta scarsa diffusione in Europa ⁽⁴⁾. Nella presente Nota vorrei appunto illustrare le relazioni che intercedono tra questa nozione e le espressioni ora considerate dal Marcus e dallo Svec. Lo stabilire tali relazioni mi sembra tanto più opportuno, in quanto la nozione alla quale ho alluso riposa su un'idea essenzialmente geometrica, mentre gli elementi lineari proiettivi del Marcus e dello Svec hanno una genesi esclusivamente analitica.

2. - Per gli opportuni raffronti, adottiamo le medesime notazioni del Marcus, loc. cit. ⁽⁴⁾. Si tratta allora, in S_5 , di una congruenza di rette, avente falde focali non degeneri (y) , (z) , riferite a parametri u , v tali che risultino parametriche le linee inviluppate sulle due falde dalle rette della congruenza, essendo

$$(2.1) \quad y_u = mz \quad , \quad z_v = ny,$$

cosicchè le falde focali (z) , (y) rappresentano rispettivamente le equazioni di Laplace

$$(2.2) \quad z_{uv} - (\log n)_u z_v - mnz = 0,$$

$$(2.3) \quad y_{uv} - (\log m)_v y_u - mny = 0;$$

aventi rispettivamente gli invarianti (di Darboux)

$$(2.4) \quad \begin{cases} h = mn & , & k = mn - (\log n)_{uv}; \\ h_1 = mn - (\log m)_{uv} & , & k_1 = mn; \end{cases}$$

essendo poi ulteriormente ⁽⁵⁾

$$(2.5) \quad \begin{cases} y_{vv} = \text{Cb. lin. } (y, z, y_v, z_u, y_{vv}) + \varepsilon z_{uu}, \\ z_{uu} = \text{Cb. lin. } (y, z, y_v, z_u, z_{uu}) + \tau y_{vv}. \end{cases}$$

(4) A. TERRACINI, *Sobre la existencia de superficies cuyas líneas principales son dadas*, Publicación n. 16, Unión matemática argentina, Buenos Aires 1940.

(5) Ciò, in quanto i punti y , z , y_v , z_u , y_{vv} , z_{uu} , per valori generici dei parametri u , v , sono linearmente indipendenti.

Allora Marcus definisce elemento lineare proiettivo della congruenza l'espressione ⁽⁶⁾

$$(2.6) \quad I = \frac{V(mdu^3 + \varepsilon dv^3)(\tau du^3 + ndv^3)}{2 du dv}.$$

Invece lo Svec dà, dell'espressione Φ , da lui chiamata elemento lineare proiettivo della congruenza, una definizione (analitica) ⁽⁷⁾ che, tradotta nelle notazioni quassù riportate, equivale alla

$$(2.7) \quad \Phi = I^2.$$

La (2.7) è la relazione, semplicissima, che intercede fra l'elemento lineare proiettivo di Marcus e quello di Svec.

Perciò, d'ora in poi, è inutile che consideriamo entrambi quegli elementi lineari proiettivi: basterà che ci riferiamo ad uno di essi, per esempio a quello di Svec.

3. — In loc. cit. ⁽⁴⁾, per una superficie appartenente allo S_5 , descritta dal punto $y = y(u, v)$, ho assegnata una forma differenziale frazionaria covariante, dipendente dalla superficie stessa, e ulteriormente anche dai due sistemi semplicemente infiniti di linee che fungono da linee parametriche: linee u (cioè $dv = 0$), e linee v (cioè $du = 0$) ⁽⁸⁾. Questa forma differenziale, che indicherò con Θ , o — quando sia necessario richiamare sia il punto che descrive la superficie, sia i parametri dai quali esso dipende — con $\Theta(y: u, v)$ si può ritenere definita dal seguente suo significato geometrico.

Siano:

$y = y(u, v)$ un punto generico della superficie;

d una direzione superficiale generica uscente dal punto y (direzione corrispondente ai differenziali du, dv);

η lo S_4 2-tangente alla superficie nel punto y , secondo la direzione d , vale a dire lo S_4 individuato dai piani tangenti alla superficie nel punto y e nel punto infinitamente vicino secondo la direzione menzionata, o ancora S_4 individuato dai punti

$$y, y_u, y_v, y_{uu} du + y_{uv} dv, y_{uv} du + y_{vv} dv;$$

\bar{y} un punto ulteriore di una linea C della superficie uscente regolarmente dal punto y nella direzione d ;

y_1 il punto comune alla linea u uscente da y con la linea v uscente da \bar{y} ;

Y_1 il punto traccia dell'iperpiano η sulla retta $\bar{y}y_1$;

(6) Cfr. la (I.21), p. 134, di loc. cit. ⁽¹⁾.

(7) Cfr. la (139), p. 261, di loc. cit. ⁽²⁾.

(8) Cfr. i nn. 2, 3 di loc. cit. ⁽⁴⁾, salvo una variante inessenziale che introduciamo nelle notazioni per uniformarci a quelle qui seguite. In quei numeri vi sono degli errori di stampa, coi quali però non interferisce quanto viene richiamato nella presente Nota.

p un qualsiasi punto ulteriore della medesima retta $\bar{y}y_1$, il quale non si avvicini indefinitamente al punto y , quando \bar{y} tende ad y sulla linea C. Ebbene, in loc. cit. ⁽⁴⁾ ho considerato il termine principale β del birapporto

$$(\bar{y} \ y_1 \ Y_1 \ p)$$

quando \bar{y} tende ad y , rilevando i seguenti due fatti, dei quali nel seguito della presente Nota interviene solamente il secondo:

a) se la superficie non rappresenta nessuna equazione di Laplace, esso è una forma differenziale frazionaria il cui numeratore e il denominatore sono rispettivamente forme di quinto e di quarto grado, e precisamente

$$\beta = \Theta = \frac{H du^5 + L du^4 dv + M du^3 dv^2 + N du^2 dv^3 + P du dv^4 + K dv^5}{3 du^2 dv^2},$$

dove il numeratore è il primo membro dell'equazione delle linee principali opportunamente normalizzato ⁽⁹⁾;

b) se la superficie rappresenta un'equazione di Laplace (che a noi interessa solamente nel caso non parabolico), nell'espressione

$$(3.1) \quad \beta = \frac{\Omega}{|y, y_u, y_v, y_{uu} du + y_{uv} dv, y_{uv} du + y_{vv} dv, y_{uuu} du^3| du^3}$$

(dove la definizione di Ω è sempre data dalla (*) della nota ⁽⁹⁾), le due forme a numeratore e a denominatore ammettono come divisore comune una forma quadratica (quella che eguagliata a zero dà le caratteristiche dell'equazione di Laplace rappresentata dalla superficie). Dividendole entrambe per questa forma quadratica, risulta

$$\beta = \Theta(y; u, v)$$

essendo ora Θ il rapporto di due differenziali *entrambe cubiche*.

Ciò premesso, supponiamo ora in particolare che la superficie (y) considerata nel presente numero sia la falda focale (y) della congruenza di cui al n. 2, e che i parametri u, v siano proprio quelli dello stesso n. 2. Calcolando β dalla (3.1) in queste condizioni particolari, avuto riguardo alle (2.5) e al fatto che il numeratore e il denominatore (conformemente a quanto è stato testè ricordato in generale) sono entrambi divisibili per $du dv$, e inoltre anche per

$$m^2 |y, z, y_v, z_u, y_{vv}, z_{uu}|,$$

(9) Precisamente, quel numeratore è il rapporto di Ω al determinante

$$|y, y_u, y_v, y_{uu} du + y_{uv} dv, y_{uv} du + y_{vv} dv, y_{uuu} du^3 +$$

dove

$$(*) \quad \Omega = |y, y_u, y_v, y_{uu} du + y_{uv} dv, y_{uv} du + y_{vv} dv, y_{uuu} du^3 + \\ + 3y_{uuv} du^2 dv + 3y_{uvv} du dv^2 + y_{vvv} dv^3|.$$

effettuate le semplificazioni, risulta per il caso attuale l'espressione di $\Theta(y; u, v)$ sotto la forma

$$(3.2) \quad \Theta(y; u, v) = \frac{m du^3 + \varepsilon dv^3}{m du^3}.$$

Analogamente, si ha

$$(3.3) \quad \Theta(z; v, u) = \frac{\tau du^3 + n dv^3}{n dv^3};$$

cosicch , moltiplicando membro a membro e paragonando con le (2.7), (2.6), si conclude

$$(3.4) \quad \Phi = \frac{1}{4} \Theta(y; u, v) \Theta(z; v, u) mn du dv.$$

Prima di enunciare il risultato, ricordiamo che l'equazione di Laplace

$$(3.5) \quad z_{uv} + az_u + bz_v + cz = 0$$

coi suoi due invarianti (di Darboux)

$$(3.6) \quad \begin{cases} h = a_u + ab - c, \\ k = b_v + ab - c, \end{cases}$$

ha due forme associate $hdudv$, $kdudv$ (invarianti per trasformazioni del tipo $y = \lambda(u, v)y'$, $u = u(u')$, $v = v(v')$), delle quali sono noti vari significati geometrici ⁽¹⁰⁾, e che – in modo puramente convenzionale – possiamo rispettivamente indicare come *prima* e *seconda* forma associata.

Se l'equazione di Laplace in questione   la (2.2) le prima forma associata – cfr. le (2.4) –   $mndudv$ (che   anche la seconda forma associata alla (2.3)). Perci :

Sia data una congruenza rettilinea appartenente ad S_5 avente falde focali non degeneri (y) , (z) , sulle quali le rette della congruenza inviluppano rispettivamente le linee u , v . Allora l'elemento lineare proiettivo delle congruenza considerato da Svec   un quarto del prodotto delle forme $\Theta(y; u, v)$, $\Theta(z; v, u)$ relative alle due falde focali e della prima forma associata all'equazione di Laplace rappresentata dalla falda (z) (o seconda forma associata all'equazione di Laplace rappresentata dalla falda (y)).

(10) Cfr. A. TERRACINI, *Un'osservazione sugli invarianti di un'equazione di Laplace*, « Boll. Un. mat. it. », vol. VI, pp. 57–60 (1927); E. BOMPIANI, *Postilla sull'equazione di Laplace*, ibid., pp. 62–63. Ved. anche E. BOMPIANI, *Ricerche analitiche e geometriche sull'equazione di Laplace*, questi « Rend. » (6), t. 5, pp. 84–90 (1927); e *Sulla geometria dell'equazione di Laplace*, ibid., pp. 143–149.

Chimica. — *Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica* (*).

Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, PAOLO CHINI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Mentre alti polimeri cristallini a struttura poliacetalica dell'aldeide formica erano già noti da tempo [1], e sono stati recentemente applicati in uno stato stabilizzato [2] come materie plastiche, non esistono nella letteratura chimica notizie sull'ottenimento di polimeri cristallini delle aldeidi superiori.

Alti polimeri lineari, a struttura poliacetalica, dell'aldeide acetica erano stati preparati in presenza di diversi catalizzatori da M. Letort per polimerizzazione del monomero allo stato solido cristallino, a temperature inferiori a -123°C [3]. I polimeri così ottenuti sono descritti come amorfi, benché le molecole del monomero si trovassero disposte in modo ordinato prima della polimerizzazione.

Più recentemente M. Letort ha descritto la polimerizzazione dell'acetaldeide alla temperatura di -80°C , impiegando come catalizzatori il trifluoruro di boro o il persolfato di ammonio [4].

Inoltre J. Furukawa e coll. [5] hanno preparato alti polimeri dell'acetaldeide condensando i vapori del monomero, a temperature intorno a -70°C , su allumina.

Molto recentemente Novak e Whalley hanno verificato che si ottengono polimeri amorfi della acetaldeide sia per polimerizzazione del monomero a bassa temperatura (azoto liquido) sia operando sotto altissime pressioni (9.000 atm) [6].

Tutti i polimeri dell'acetaldeide, ottenuti operando secondo i lavori sopra citati, possiedono una struttura chimica di tipo poliacetalico, risultano amorfi all'esame con i raggi X e sono completamente solubili in acetone o in etere.

La mancanza di cristallinità dei polimeri delle aldeidi superiori e la cristallinità di quelli della formaldeide trovano un riscontro nei polimeri delle α -olefine conosciuti prima del 1954. Infatti prima della scoperta dei processi di polimerizzazione stereospecifica [7] erano noti solo i polimeri cristallini del 1° termine della serie delle α -olefine (etilene), mentre i polimeri allora noti delle olefine superiori (propilene, butene, pentene, ecc.) risultavano tutti amorfi.

La causa della mancanza di cristallinità è la stessa nei due casi: all'atto di concatenarsi in un polimero testa-coda, le unità monomeriche di mono-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

meri come il propilene (o l'aldeide acetica) possono assumere due diverse configurazioni steriche, l'una immagine speculare dell'altra, ma non sovrapponibili e solo con l'impiego di catalizzatori stereospecifici è stato possibile, nel caso delle olefine, dirigere la reazione di poliaddizione in modo da avere una successione regolare di tali configurazioni nel polimero [8].

Infatti un requisito essenziale perché un polimero risulti cristallino è che le sue unità monomeriche abbiano configurazioni tali da poter assumere posizioni equivalenti nei riguardi di un asse [9]. Sotto questa condizione è stato da noi univocamente dimostrato che esistono solo due modi semplici di successione ordinata di unità monomeriche del tipo $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ (e quindi anche $-\text{O}-\text{CHR}-$) capaci di fornire polimeri cristallizzabili. Le strutture corrispondenti a questi due modi di successione ordinata sono state da noi chiamate rispettivamente isotattica e sindiotattica [10].

Analogamente a quanto si è osservato nel caso delle α -olefine, per le quali è stato possibile ottenere polimeri cristallini, sia a struttura isotattica che a struttura sindiotattica [11], era da attendersi che, anche nel caso delle polialdeidi, qualora fossero stati trovati dei catalizzatori ad attività stereospecifica, capaci di concatenare le unità monomeriche $-\text{O}-\text{CHR}-$ in modo regolare, anche stericamente, i polimeri così ottenuti sarebbero risultati cristallini.

PREPARAZIONE DI POLIMERI CRISTALLINI DELL'ALDEIDE ACETICA.

Polimeri a struttura poliacetalica dell'aldeide acetica, che risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X, sono stati da noi preparati per polimerizzazione del monomero a bassa temperatura (intorno a -70°C) con l'impiego di catalizzatori costituiti da sostanze di diversa natura. Particolarmente conveniente è risultato l'impiego di catalizzatori costituiti da composti metallorganici del litio, magnesio, zinco e alluminio.

Come è ben noto, questi composti reagiscono, a temperatura ambiente, con le aldeidi secondo reazioni aventi una precisa stechiometria, che portano alla formazione di alcolati.

Una progressiva diminuzione della temperatura provoca prima un rallentamento, poi addirittura l'inibizione di queste reazioni stechiometriche e infine tali composti metallorganici agiscono da iniziatori della formazione di alti polimeri lineari dell'aldeide aventi struttura regolare.

A titolo illustrativo riportiamo la descrizione di una polimerizzazione di aldeide acetica, con l'impiego di uno dei più tipici catalizzatori da noi usati.

Ad una soluzione costituita da 20 cm³ di acetaldeide e 20 cm³ di dietilene, mantenuta in atmosfera di azoto ed alla temperatura di -78°C , si aggiunge 1 cm³ di una soluzione al 10% di alluminio trietile in eptano.

La polimerizzazione inizia immediatamente. Dopo circa 8 ore si distrugge il catalizzatore aggiungendo 1 cm³ di butanolo e 50 cm³ di acetone.

Si allontana a pressione ridotta l'etere presente e si precipita con acqua tutto il polimero prodotto.

Per filtrazione ed essiccamento a 50-60°C e alla pressione di 0,2 mm Hg, si isolano 7,1 g di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Per estrazione con acetone bollente si separa una frazione, corrispondente al 25 % del totale, costituita da un polimero solido, elastico, amorfo all'esame con i raggi X. La viscosità intrinseca di questa frazione, misurata in metiletilchetone a 27°C, è di 1,60.

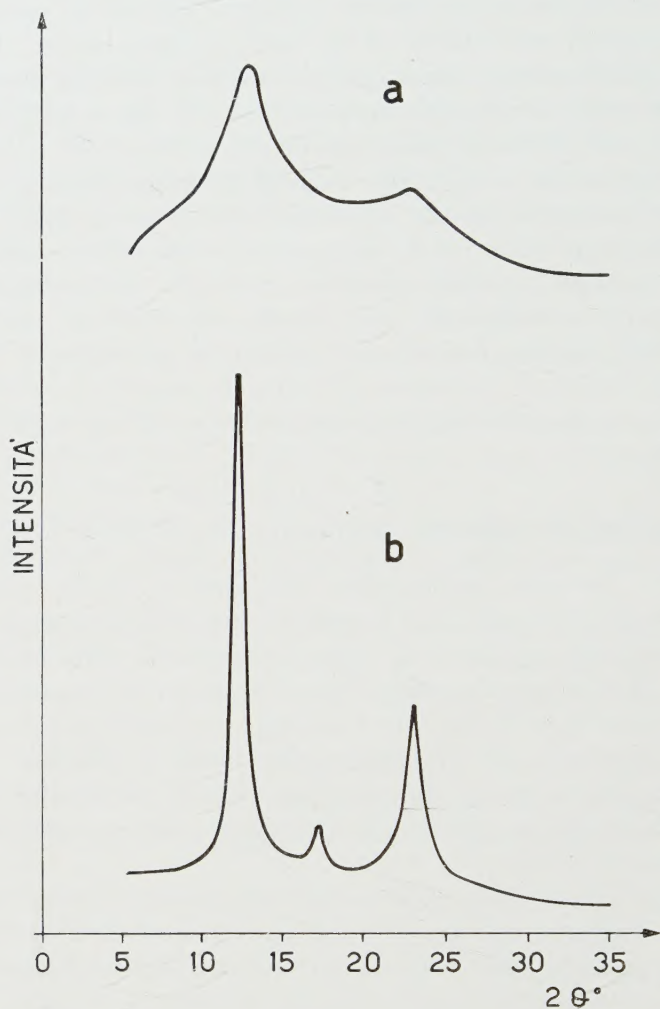


Fig. 1. - Spettri di polveri ai raggi X (Cu, $K\alpha$) registrati con contatore Geiger di un estratto acetonic (a) e di un residuo all'estrazione acetonica (b) di poliacetaldeide.

Il residuo all'estrazione è costituito da un solido bianco, insolubile nei più comuni solventi organici, come gli idrocarburi alifatici e aromatici e i solventi clorurati, e risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X.

I polimeri dell'aldeide acetica così preparati sono stabili a temperatura ambiente in assenza di acidità o alcalinità.

Analogamente ai polimeri della formaldeide non stabilizzati, si depolimerizzano per riscaldamento a temperature superiori a 100° con formazione di monomero.

SPETTRI AI RAGGI X DELLA POLIACETALDEIDE.

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri eseguiti con contatore Geiger ($\text{Cu}, K\alpha$) di un estratto acetonicco e di un residuo all'estrazione acetonica delle poliacetaldeidi preparate con il metodo precedentemente descritto. Il primo risulta amorfo, mentre il secondo risulta molto cristallino. Nella Tabella I, riportiamo le distanze interplanari più rilevanti dello spettro di polveri e la loro intensità.

TABELLA I.

Distanze reticolari e intensità delle riflessioni più rilevanti dello spettro di polvere di un residuo all'estrazione acetonica di poliacetaldeide.

$d (\text{\AA})$	Intensità relativa	hkl
7,30	100	200
5,15	7	220
3,87	35	211

È possibile ottenere fibre orientate della poliacetaldeide in modi diversi. Per ottenere facilmente in laboratorio fibre che danno eccellenti spettri X, è sufficiente, ad esempio, stirare unidirezionalmente le pellicole di polimero che si depositano sulle pareti del recipiente di reazione (fig. 2). La nitidezza dei riflessi (più di un centinaio) ha permesso una univoca ricostruzione della cella elementare del polimero. Il periodo di identità lungo l'asse della catena c risulta eguale a $4,79 \text{ \AA}$.

Facendo oscillare in una camera Weissenberg la fibra perpendicolarmente al proprio asse, tale valore è stato confermato dalla presenza di un riflesso particolarmente intenso di indici (004) con una distanza reticolare $d = 1,197 \text{ \AA}$.

Nella fig. 3 è mostrata una ricostruzione completa del reticolo reciproco della poliacetaldeide cristallina.

È possibile dare indici a tutti i riflessi sulla base di una cella tetragonale con $a = 14,63 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

Il reticolato $O'K'H'$ rappresenta il reticolo reciproco sull'equatore, di assi $a^* = b^* = 0,1054$ (in unità λ/d). Il cerchio $H'K'$ delimita i valori di $2 \sin \vartheta < 1$. Per semplicità ci siamo infatti limitati a riportare solo i riflessi osservati in tale intervallo, e ciò è giustificato dal fatto che, per tutti i poli-

meri noti, è molto difficile la osservazione di riflessi, nell'intervallo della sfera di riflessione compresa tra $1 < 2 \sin \vartheta < 2$. Sulla linea OH sono riportati con linee tratteggiate, per i riflessi $h\bar{k}0$ o i valori osservabili di $2 \sin \vartheta < 1$

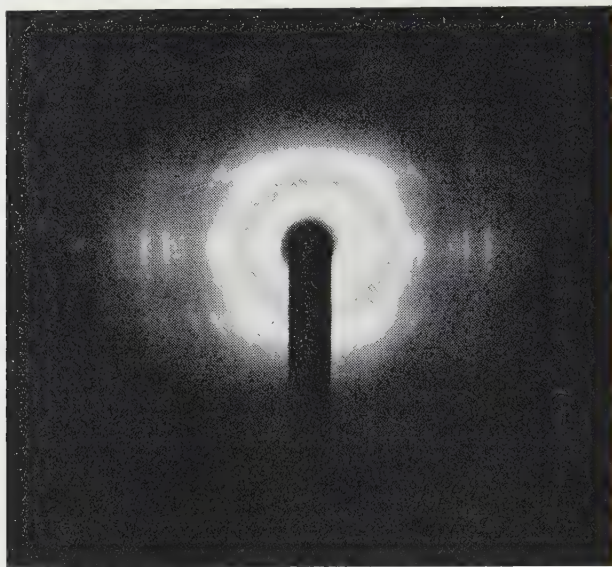


Fig. 2. - Spettro di fibra della poliacetaldeide.

per tutti i valori di h e k possibili. I valori effettivamente osservati sono stati contrassegnati con un cerchio nero, e corrispondono, come è facile rilevare, solo a indici h e k pari. Perpendicolarmente all'asse OH abbiamo riportato segmenti $OL_x = L_1L_2 = L_2L_3$ di lunghezza pari a $c^* = 0,3219$ (sempre in unità λ/d).

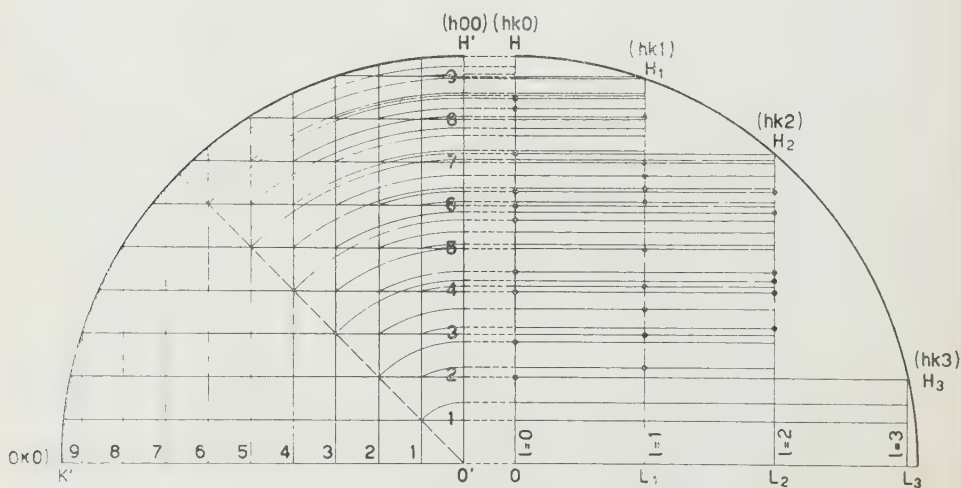


Fig. 3. - Ricostruzione del reticolo reciproco della poliacetaldeide.

Sulle linee L_1H_1 , L_2H_2 ecc. si vengono perciò a trovare i valori osservabili di $2 \sin \vartheta$, misurati a partire da O, rispettivamente per i riflessi $h k 1$, $h k 2$, ecc.

I valori osservati sono stati contrassegnati anche in questo caso con un cerchio nero. Sul primo strato ($h k 1$) si osservano riflessi solo con $h+k=2n+1$; sul secondo strato ($h k 2$) si osservano riflessi solo con $h+k=2n$. D'altra parte, dallo spettro ottenuto facendo oscillare la fibra perpendicolarmente al proprio asse, l'unico riflesso del tipo $00l$ osservato corrisponde ad $l=4$. Le estinzioni osservate sono dunque le seguenti: riflessi $h k l$ con $h+k+l \neq 2n$; riflessi $h k 0$ con $h \neq 2n$ e $k \neq 2n$; riflessi $00l$ con $l \neq 4n$. Tali estinzioni sono presenti soltanto nel gruppo spaziale $I_{41/a}$, con 16 posizioni generali equivalenti.

Supponendo che nella cella elementare siano presenti 16 unità monomeriche, si ottiene una densità calcolata di $1,14 \text{ g/cm}^3$, in ottimo accordo con il valore sperimentale.

Le unità monomeriche di ogni singola catena devono perciò ripetersi necessariamente lungo elementi di simmetria del gruppo. D'altra parte, gli unici elementi di simmetria del gruppo, che consentono una ripetizione con traslazione lungo c , sono i due assi quaternari destrogiri 4_1 e i due assi quaternari levogiri 4_3 [12]. Conseguentemente la catena ha una forma elicoidale, e possiede una struttura isotattica.

FORMA DELLA CATENA.

La conformazione della catena è stata stabilita in base al periodo di identità da noi trovato e in base ai valori attendibili per le distanze O—C ($1,43 \text{ \AA}$) e C—C ($1,54 \text{ \AA}$) e per gli angoli C—O—C, O—C—O e O—C—C ($109^\circ 30'$) [13].

Gli atomi di ossigeno e di carbonio debbono giacere su eliche coassiali diverse, ma aventi lo stesso raggio, e il raggio è fornito dalla relazione

$$r^2 = \left[2 \cdot 1,43^2 (\sin^2 54^\circ 45') - \frac{1,195^2}{2} \right] \text{ \AA}^2$$

da cui $r = 1,42 \text{ \AA}$.

Sotto le condizioni imposte, è quindi possibile ricostruire interamente la forma della catena che è mostrata nella fig. 4.

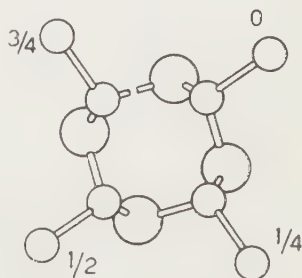
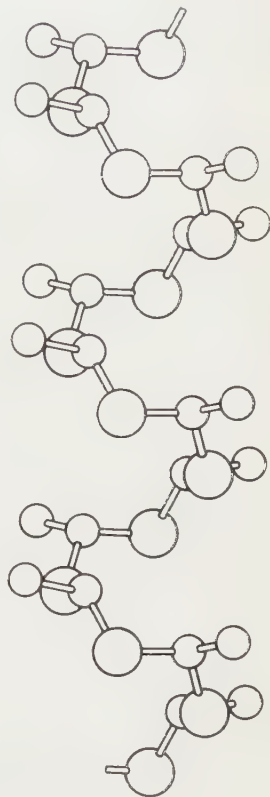


Fig. 4. — Proiezioni in un piano normale ed in un piano parallelo all'asse della catena polimerica dell'elica quaternaria della poliacetaldeide.

Gli angoli di rotazione interna relativi a legami successivi O—C e C—O risultano eguali rispettivamente a $\sigma_1 = 85^\circ$, $\sigma_2 = -135^\circ$.

Tali valori si scostano alquanto da quelli di altri polimeri isotattici; per il polipropilene, si ha ad esempio $\sigma_1 = 60^\circ$, $\sigma_2 = -180^\circ$.

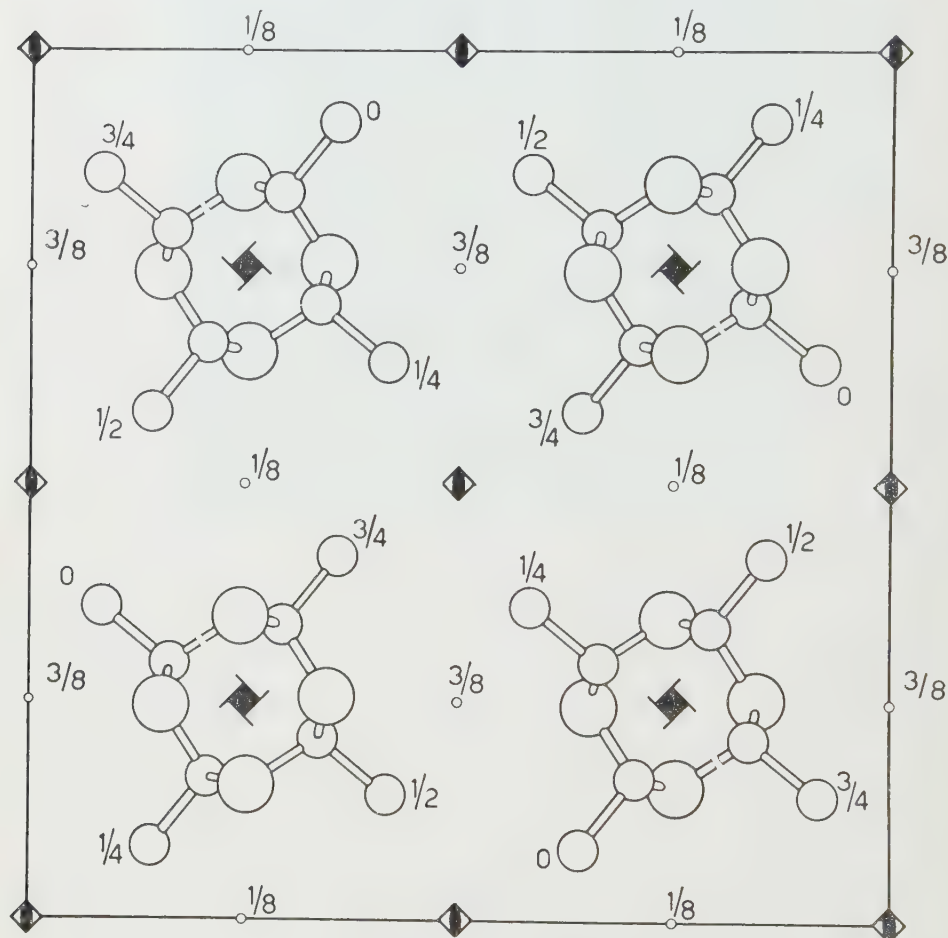


Fig. 5. - Modello della struttura reticolare della poliacetaldeide.

Ne deriva una catena estremamente compatta, in cui ogni atomo risulta a contatto di van der Waals con numerosi altri della stessa catena. Ricordando il minor raggio di van der Waals degli atomi di ossigeno ($1,6 \text{ \AA}$) rispetto a quello dei gruppi CH_2 ($2,1 \text{ \AA}$) [14], è possibile spiegare il valore molto più alto della densità ($1,14 \text{ g/cm}^3$) rispetto a quella del polipropilene ($0,94 \text{ g/cm}^3$), benché i gruppi metilici risultino tra di loro tutti a distanze maggiori di $4,2 \text{ \AA}$, come nel polipropilene.

Nella fig. 5 è mostrato un modello della struttura che verrà più ampiamente discussa in una Nota successiva.

CAUSE DELLA STEREOSPECIFICITÀ NELLA POLIMERIZZAZIONE
DELLA ACETALDEIDE.

È logico pensare che l'atomo della catena in accrescimento legato al metallo (molto elettropositivo) sia l'ossigeno, come nel caso delle diolefine risulta essere il metilene (cioè il gruppo più elettronegativo). È nota d'altra

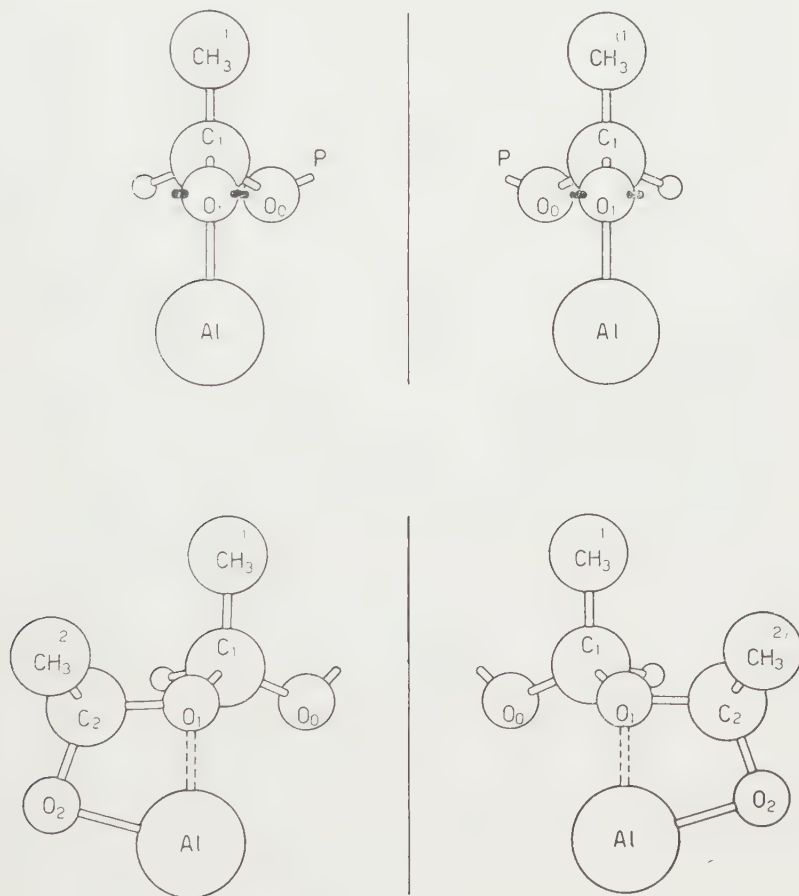
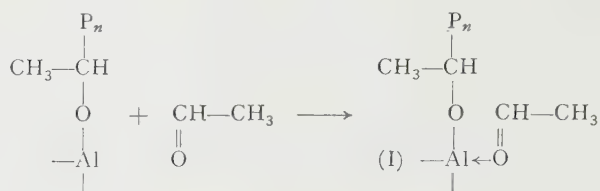


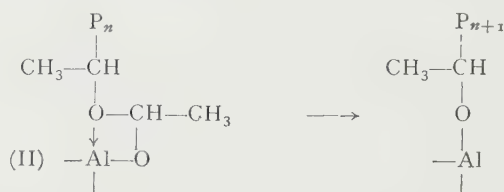
Fig. 6. — Conformazioni energeticamente favorite di un tronco di catena in accrescimento (I), e del complesso attivato corrispondente (II), per ognuna delle due possibili configurazioni assolute dell'atomo di carbonio asimmetrico C_1 .

parte la capacità di coordinazione di atomi, aventi doppietti elettronici isolati, a molecole deficienti di elettroni, quale la molecola di alluminio alchile. Si può pensare pertanto che il processo di addizione di una unità monomerica alla catena in accrescimento decorra attraverso la coordinazione (I) di una

molecola di aldeide al composto dell'alluminio nel modo seguente:



Attraverso la formazione del complesso attivato (II):



si perviene così ad addizioni successive di molecole di aldeide alla catena in accrescimento.

A temperature molto basse, come quella in cui avviene la reazione, le conformazioni più stabili dal punto di vista del contenuto in energia libera, dovrebbero risultare favorite. Ed in effetti un'analisi conformazionale dei complessi (I) e (II) indica la causa di un possibile meccanismo stereospecifico. Basta supporre che le conformazioni dei complessi (I) e (II) soddisfino alle condizioni del massimo allontanamento dei legami, preferenzialmente nell'ordine: C—CH₃, C—O, C—H.

Nella fig. 6 sono indicate le conformazioni di due tronchi di catena in accrescimento soddisfacenti tale condizione per le due possibili configurazioni assolute dell'atomo C_r: il legame C_r—CH₃ è trans, mentre i due legami O_cC_r e C_rH sono «gauche» rispetto al legame O_r—Al. Con due segni neri sono indicate in figura le posizioni in cui può inserirsi l'atomo di carbonio C₂ della nuova molecola di aldeide: di tali posizioni una sola, quella dalla parte opposta a quella dell'atomo di ossigeno O_c, risulta accessibile. La conformazione più stabile del complesso attivato non può pertanto essere che quella mostrata nella fig. 6 essendo vietata al gruppo CH₃⁽²⁾ la posizione simmetrica rispetto al piano O_rC₂O₂, per l'impedimento sterico dovuto al CH₃⁽¹⁾.

Questa struttura, come è facile vedere, conduce per C₂ alla stessa configurazione assoluta di C_r e quindi alla formazione di polimero isotattico. Tale conformazione, avendo un minor contenuto in energia libera di altre, presenta la minore barriera energetica al procedere della reazione di polimerizzazione. L'elevata cristallinità riscontrata in tutti i campioni da noi studiati, confermerebbe la nostra interpretazione, che è probabilmente suscettibile di estensione ad altre reazioni stereospecifiche di polimerizzazione (come ad esempio a quella di polimerizzazione dei vinileteri), che decorrono pure a bassa temperatura ed in condizioni analoghe.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, « J. Springer », 280-287, Berlin (1932); E. SAUTER, « Z. Phys. Chem. », B 18, 417 (1932); *ibid.*, B 21, 186 (1933).
- [2] DUPONT, Brev. It. N° 537921 - 16 aprile 1955 - 12 gennaio 1956, priorità U.S.A. 16 aprile 1954.
- [3] M. LETORT, A. J. RICHARD, « Compt. Rend. », 240, 86 (1955).
- [4] M. LETORT, P. MATHIS, « Compt. Rend. », 249, 274 (1959).
- [5] J. FURUKAWA e coll. « Makromol. Chemie », 33, 32 (1959).
- [6] A. NOVAK, E. WHALLEY, « Can. J. Chem. », 37, 1710 (1959).
- [7] G. NATTA, « Atti Accad. Naz. Lincei », Memorie, IV (8), 61 (1955).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 1, 147 (1960).
- [9] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 39, 29 (1959).
- [10] G. NATTA, P. CORRADINI, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 10 (1960).
- [11] G. NATTA, « Makromol. Chemie », 35, 93 (1960).
- [12] « Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen », 1, 162, Gebrüder Borntraeger, Berlin (1935).
- [13] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », 1, pp. 160-172 (Berlin 1952).
- [14] H. A. STUART, « Die Physik der Hochpolymeren », 1, p. 97 (Berlin 1952).

Chimica. — *Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica* (*). Nota di GIULIO NATTA, GIORGIO MAZZANTI, PAOLO CORRADINI, ALBERTO VALVASSORI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente [1] sono stati descritti il processo di sintesi e le caratteristiche strutturali di un nuovo polimero cristallino dell'aldeide acetica avente struttura isotattica. Descriveremo in questa Nota alcuni nuovi polimeri cristallini di aldeidi superiori all'acetica, nei quali è stata pure trovata una struttura isotattica.

Conant e coll. [2] hanno preparato alti polimeri amorfi delle aldeidi n. butirrica e isobutirrica operando sotto pressioni dell'ordine di 12.000 atm., in presenza di catalizzatori costituiti da perossidi. Secondo detti Autori, questi polimeri posseggono struttura poliacetalica, si depolimerizzano rapidamente, con formazione del monomero anche a temperatura ambiente e risultano amorfi all'esame con i raggi X.

Molto recentemente Novak e Whalley [3] hanno confermato che per polimerizzazione sotto alte pressioni si ottengono polimeri amorfi delle aldeidi acetica, propionica, *n*-butirrica e *n*-valerianica, mentre operando nelle stesse condizioni hanno ottenuto polimeri delle aldeidi iso-butirrica ed eptanoica che presentano una certa cristallinità ai raggi X.

La struttura cristallina di questi polimeri non è però stata descritta.

Noi, operando in condizioni analoghe a quelle indicate nella precedente Nota per la polimerizzazione dell'aldeide acetica, siamo riusciti ad effettuare anche la polimerizzazione stereospecifica delle aldeidi superiori all'acetica. Su alcune di esse (aldeidi propionica, butirrica, isobutirrica e isovalerianica) riferiamo nella presente Nota.

POLIMERIZZAZIONE STEREOSPECIFICA DELLE ALDEIDI.

Descriviamo qui brevemente a titolo di esempio la polimerizzazione dell'aldeide n. butirrica e dell'aldeide isobutirrica.

Ad una soluzione costituita da 25 cm³ di n. butirraldeide in 40 cm³ di dietilere, mantenuta in atmosfera di azoto ed alla temperatura di -78°C, si aggiungono 2 cm³ di una soluzione al 10 % di alluminio trietile in eptano.

La polimerizzazione ha inizio immediatamente.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

Dopo circa 5 ore si aggiungono 30 cm³ di dietiletere contenenti 1 cm³ di butanolo per distruggere il catalizzatore. Si allontana l'etere a pressione ridotta e si precipita con metanolo il polimero prodotto.

Dopo lavaggio ed essiccamento nel vuoto a 50°–60° C, alla pressione di 0,2 mm Hg, si isolano g 8,4 di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Analogamente si procede per la polimerizzazione dell'aldeide isobutirrica.

A 25 cm³ di aldeide isobutirrica disciolti in 30 cm³ di dietiletere, mantenuti in atmosfera di azoto e alla temperatura di —78° C, si aggiungono 2 cm³ di una soluzione al 10 % di alluminio trietile in n. eptano.

La polimerizzazione ha immediatamente inizio. Dopo circa 8 ore la reazione viene interrotta e il polimero viene isolato, secondo quanto sopra indicato.

Si isolano g 7,2 di polimero solido, cristallino all'esame con i raggi X.

Polimeri cristallini di aldeidi superiori all'acetica sono stati ottenuti oltre che in condizioni analoghe a quelle precedentemente indicate, anche operando in presenza di catalizzatori aventi un carattere spiccatamente cationico, come il tribromuro di alluminio, l'alluminio etil dicloruro o il trifluoruro di boro eterato. L'impiego di questi ultimi catalizzatori per la polimerizzazione dell'aldeide acetica conduce invece alla formazione di polimeri amorfi o quasi completamente amorfi.

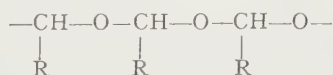
La separazione dei polimeri cristallini da quelli amorfi è stata da noi effettuata per estrazione con solventi diversi, in atmosfera di azoto.

Per estrazione con acetone alla sua temperatura di ebollizione, si separano le frazioni costituite da polimeri a basso peso molecolare di aspetto oleoso, che, in generale, usando i catalizzatori stereospecifici sopra indicati, corrispondono solo a poche unità per cento del polimero totale. Per successiva estrazione con di-isopropiletere o con benzolo bollenti si separano frazioni (l'ammontare delle quali è di circa 20 %) costituite da polimeri solidi, debolmente cristallini all'esame con i raggi X.

I residui all'estrazione sono invece altamente cristallini, e risultano insolubili nei più comuni solventi organici.

I polimeri così ottenuti sono stabili a temperatura ambiente, in assenza di acidi o di basi, ma per riscaldamento a temperature superiori a 100° C depolimerizzano rapidamente con riottenimento delle aldeidi monomere.

Questo comportamento, analogo a quello riscontrato da Staudinger [4], per gli alti polimeri lineari della formaldeide, è in accordo con una struttura della catena principale di tipo poliacetalico:



già discussa nella precedente Nota per i polimeri cristallini dell'aldeide acetica.

Questa struttura chimica è anche confermata dalla presenza, negli spettri I.R. delle polialdeidi da noi preparate, di assorbimenti molto intensi nella

regione intorno a 9μ e dalla assenza di assorbimenti intensi intorno ai 6μ e ai $2,9\mu$.

Per quanto riguarda il meccanismo della polimerizzazione stereospecifica con i catalizzatori da noi usati possiamo estendere alle aldeidi superiori quanto è stato esposto nel caso della poliacetaldeide [1].

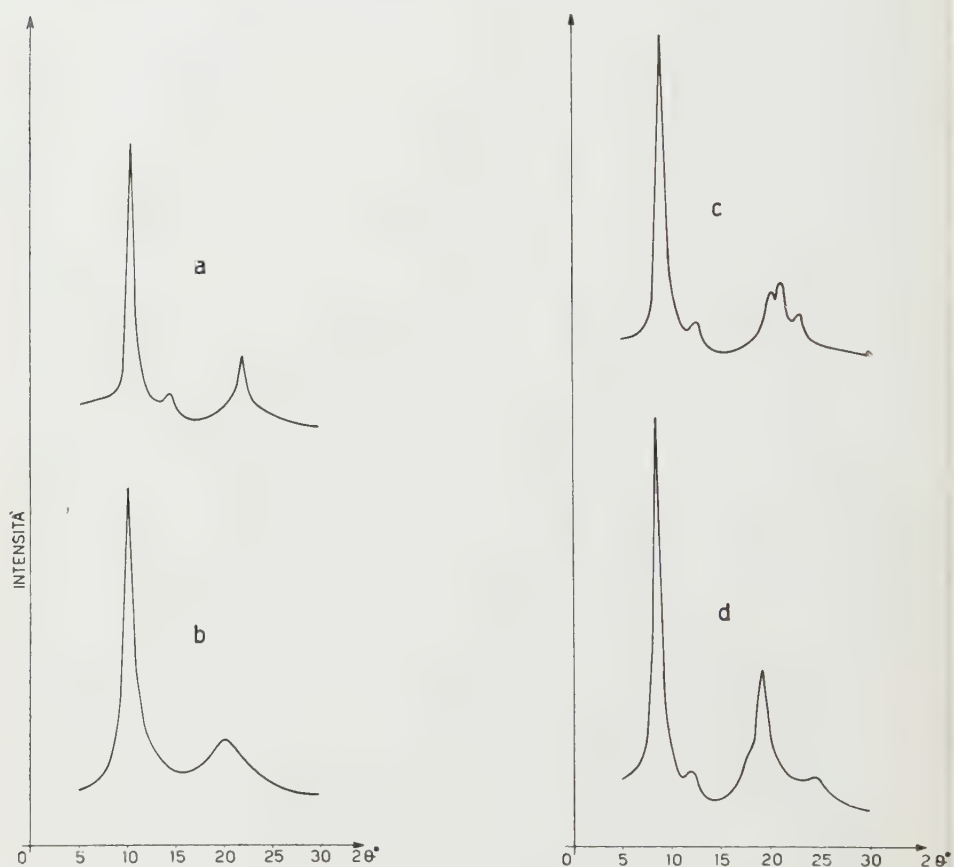


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger degli spettri di polveri (Cu , $K\alpha$) dei residui all'estrazione benzenica di:

- a) polipropionaldeide;
- b) poli-iso-butirraldeide;
- c) poli-n. butirraldeide;
- d) poli-iso-valeraldeide.

SPETTRI AI RAGGI X DELLE POLIALDEIDI CRISTALLINE.

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri ai raggi X registrati con contatore Geiger di alcune polialdeidi cristalline e nella Tabella I sono riportate le distanze interplanari più rilevanti e le intensità delle corrispondenti riflessioni.

TABELLA I.

Confronto fra le distanze reticolari più rilevanti di alcune polialdeidi cristalline.

Poliacetaldeide		Polipropionaldeide		Poliisobutirraldeide		Poli-n. butirraldeide		Poli-iso-valeraldeide	
d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa	d (Å)	Intensità relativa
7,30	100	8,76	100	9,06	100	10,01	100	10,31	100
5,15	7	6,19	6	4,38	30	7,08	6	7,28	8
3,87	35	4,08	20			4,48	15	4,60	32
						4,22	15	3,60	8
						3,89	4		

La distanza interplanare, corrispondente al primo massimo di diffrazione, che è anche il più intenso dello spettro, aumenta con l'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'aldeide. Ciò corrisponde ad una proprietà generale delle sostanze polimeriche cristalline, i cui primi massimi di diffrazione sono dovuti a piani equatoriali rispetto all'asse delle catene. Le loro distanze reticolari risultano tanto più grandi, per i polimeri di una serie omologa di monomeri, quanto maggiore è l'ingombro dei gruppi laterali.

L'esame degli spettri delle polialdeidi superiori all'acetica ha consentito di stabilire la forma della catena polimerica e per alcune di esse anche il gruppo spaziale.

Lo spettro della aldeide propionica è in accordo con una cella tetragonale, (gruppo spaziale $I 4_1/a$), e costanti $a = 17,52 \text{ Å}$, $c = 4,78 \text{ Å}$.

La densità risultante ($1,05 \text{ g/cm}^3$) supponendo che nella cella elementare siano contenute 16 unità monomeriche, è in buon accordo con il valore sperimentale.

Anche lo spettro fornito dalla n. butirraldeide è in accordo con una cella tetragonale, gruppo spaziale $I 4_1/a$ e costanti $a = 20,01 \text{ Å}$, $c = 4,78 \text{ Å}$, $d_{\text{calc.}} = 0,997 \text{ g/cm}^3$.

Il modello della catena di questi due polimeri è stato ricostruito ammettendo, come si è fatto per la poliacetaldeide, angoli e distanze fra gli atomi che si trovano nei composti a basso peso molecolare. Essa è necessariamente elicoidale e quindi di tipo isotattico, per le stesse ragioni esposte nella Nota precedente [1].

L'accomodamento dei gruppi laterali, non ramificati, è ugualmente buono che nella poliacetaldeide.

TABELLA II.

Confronto fra le distanze reticolari calcolate ed osservate di uno spettro di polveri di poli-n. butirraldeide.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>d</i> _{oss.} (Å)	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>d</i> _{oss.} (Å)
2 0 0	10,00	10,05	7 0 1	2,45 }	2,44
2 2 0	7,08	7,09	8 2 0	2,43 }	
4 0 0	5,00	—	7 2 1	2,38	—
1 0 1	4,65	—	6 6 0	2,36 }	2,36
4 2 0	4,48	4,49	1 1 2	2,36 }	
2 1 1	4,22	4,21	2 0 2	2,33	—
3 0 1	3,89	3,88	2 2 2	2,27	—
3 2 1	3,62	3,60	6 5 1	2,26	—
4 4 0	3,54	—	8 4 0	2,24 }	2,24
4 1 1	3,41	3,42	3 1 2	2,24 }	
6 0 0	3,34	3,32	8 1 1 }	2,20	—
6 2 0	3,16	—	7 4 1 }		
5 0 1 }	3,07	3,06	4 0 2	2,16	—
4 3 1 }			3 3 2	2,13	—
5 2 1	2,93	2,94	4 2 2	2,11	—
6 4 0	2,78	—	8 3 1	2,10	—
6 1 1	2,71	—	5 1 2	2,04	—
5 4 1	2,61	—	9 0 1	2,01	2,00
6 3 1	2,53	—	10 0 0 }	2,00	
8 0 0	2,50	—	8 6 0 }		

Nel caso viceversa della poliisobutirraldeide l'ingombro dei gruppi laterali causa un fenomeno analogo, ma in senso opposto, a quello che si verifica nelle poliolefine con gruppi laterali ramificati. L'elica risulta ancora quaternaria, ma il periodo è più lungo di quello della poliacetaldeide e uguale a $5,2 \text{\AA}$ e la cella elementare è ancora probabilmente tetragonale. Analogamente, la poliisovaleraldeide è tetragonale e ha costanti $a = 20,6 \text{\AA}$, $c = 5,2 \text{\AA}$.

Nella Tabella II sono riportate, per la poli-n. butirraldeide, le principali riflessioni osservate e i loro indici. I valori degli angoli di rotazione interna per i legami lungo la catena delle polialdeidi con periodo di identità uguale a $5,2 \text{ \AA}$ risultano $\sigma_1 = 83^\circ$, $\sigma_2 = -145^\circ$, mentre per le polialdeidi con periodo di identità uguale a $4,8 \text{ \AA}$ risultano $\sigma_1 = 85^\circ$, $\sigma_2 = -135^\circ$.

Per i polimeri isotattici di olefine con catene ad elica quaternaria [5] si trovano valori analoghi come risulta dalla Tabella III.

TABELLA III.

Confronto fra i periodi di ripetizione lungo l'asse della macromolecola e fra gli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 di alcuni polimeri isotattici con catene ad elica quaternaria.

Polimero	Periodo di identità (\AA)	σ_1	σ_2	Periodo della corrispondente catena stesa in piano (\AA)
Poliacetaldeide	4,8	85°	— 135°	9,4
Polipropionaldeide				
Poli-n. butirraldeide				
Poli-iso-butirraldeide	5,2	83°	— 145°	9,4
Poli-iso-valeraldeide				
Polivinilcicloesano	6,5	83°	— 151°	10,1
Poli-3-metilbutene	6,85	84°	— 156°	10,1
Poli-o-metilstirolo	8,1	90°	— 180°	10,1
Poli- α -vinilnaftalina				

È da notare per tutte le aldeidi lo scostamento eccezionale dell'angolo σ_2 dal valore di -180° , che porta ad una notevole contrazione della catena ed a un valore molto basso del periodo di ripetizione per unità monomerica lungo l'asse della catena.

Nel caso dei polimeri isotattici, gruppi laterali ingombranti nei riguardi della catena provocano, in generale, un accorciamento della periodicità per unità monomerica, come risulta anche dalla tabella per le eliche quaternarie.

Nel caso viceversa delle polialdeidi, il minor raggio di van der Waals dell'ossigeno rispetto a quello dei gruppi CH_2 tende a far sì che la catena, indipendentemente dall'ingombro dei gruppi laterali, abbia il minor periodo

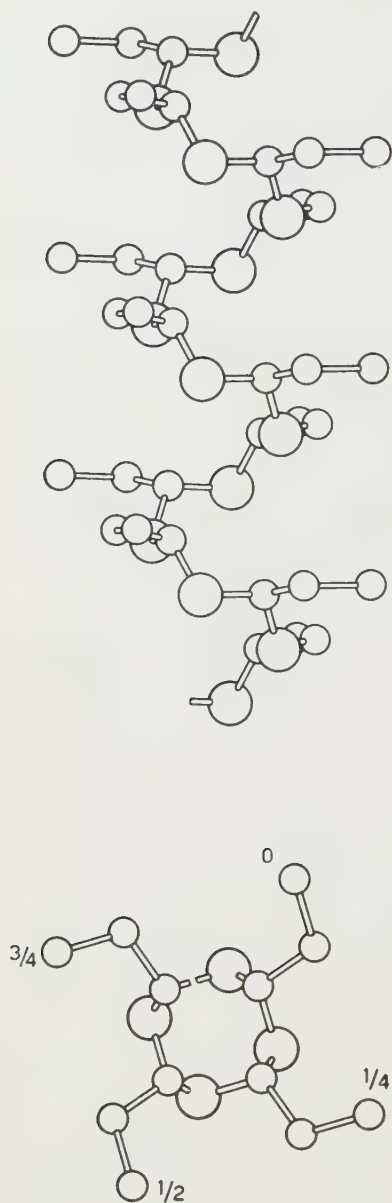


Fig. 2. - Proiezioni in un piano normale ed in un piano parallelo all'asse della catena polimerica dell'elica della polipropionaldeide.

di identità per unità monomerica possibile. In fig. 2 è mostrato, ad esempio, il modello della catena della polipropionaldeide.

È da attendersi pertanto che ramificazioni ingombranti provochino in questo caso, contrariamente a quanto avviene nei polimeri vinilici isotattici, un allungamento della catena stessa. Solo in questo modo, infatti, è possibile per la poliisobutirraldeide un accomodamento tra le coppie di due gruppi metilici di ogni unità monomerica, a distanze di van der Waals superiori a 4 \AA .

È possibile costruire modelli nello spazio in cui i contatti tra atomi di catene diverse, che si trovano tutti a distanze superiori a 4 \AA , si realizzano tra gruppi metilici o metilenici, come si può dedurre dalla fig. 3.

L'insolubilità di questi polimeri, malgrado la notevole mobilità delle catene dovuta alla presenza di frequenti legami ossigeno-carbonio, è connessa con la compattezza dell'edificio cristallino che rende inaccessibili gli atomi di ossigeno ai solventi polari.

CONCLUSIONI.

La polimerizzazione stereospecifica è stata estesa a numerose aldeidi superiori all'acetica. Per tutti i polimeri cristallini è stata trovata una struttura lineare poli-acetalica, regolare anche stericamente, di tipo isotattico. L'alta cristallinità riscontrata in tutti i polimeri esaminati indica una elevata purezza sterica.

Essa può essere attribuita al meccanismo della polimerizzazione che riteniamo segua le stesse fasi intermedie che sono state discusse nel nostro lavoro sulla polimerizzazione della aldeide acetica a polimeri isotattici [1]. Secondo tale meccanismo, nel caso di catalizzatori costituiti da composti aventi per atomo centrale l'alluminio, i complessi attivati corrispondono a una coordinazione 4 del metallo e contengono due

diversi atomi di ossigeno, l'uno legato con una valenza ordinaria, l'altro legato con un legame dativo. La struttura tetraedrica dell'atomo di alluminio vincola le possibili conformazioni, energeticamente favorite, del com-

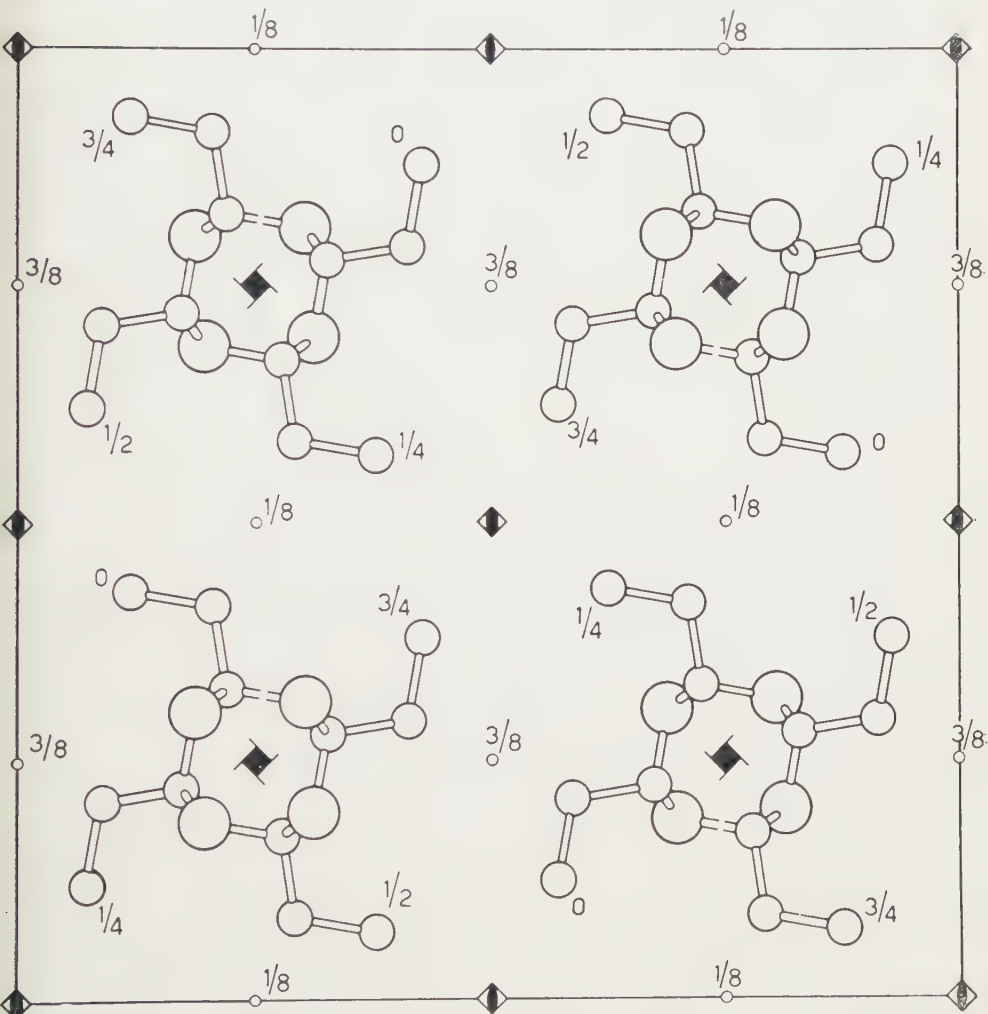


Fig. 3. - Modello della struttura reticolare della polipropionaldeide.

plesso attivato a una sola per ognuna delle due configurazioni dell'atomo di carbonio asimmetrico della penultima unità monomerica della catena in accrescimento.

Una nuova serie di polimeri isotattici ossigenati viene così ad aggiungersi a quelli da noi studiati precedentemente che derivano da monomeri vinilici (polivinileteri [6]) o da monomeri ciclici (polimeri lineari di epossidi [7, 8]).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CHINI, P. CORRADINI, I. W. BASSI, Nota presentata a questa Accademia nella seduta del 16 gennaio 1960.
- [2] J. B. CONANT, C. O. TONGBERG, « J. Am. Chem. Soc. », 52, 1668 (1930); J. B. CONANT, W. R. PETERSON, « J. Am. Chem. Soc. », 54, 628 (1932).
- [3] A. NOVAK, E. WHALLEY, « Can. J. Chem. », 37 1718 (1959).
- [4] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, J. Springer, 280-287 (Berlin 1932).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Atti Accad. Naz. Lincei », 19 (8), 404 (1955); P. CORRADINI, I. PASQUON, « Atti Accad. Naz. Lincei », 19 (8), 453 (1955); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Gazz. Chim. Ital. », 89, 784 (1959); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Makromol. Chemie », 33, 247 (1959); P. CORRADINI, P. GANIS, « Il Nuovo Cimento », Suppl. 15, 96-110 (1960).
- [6] G. NATTA, I. W. BASSI, P. CORRADINI, « Makromol. Chemie », 18, 19, 455 (1955); G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCO, « Angew. Chemie », 71, 205 (1959).
- [7] C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES, C. SHAMBELAN, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 690 (1955).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, G. DALL'ASTA, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 20 (8), 408 (1956).

Botanica. — *Manifestazioni di pedogenesi ed effetti di denutrizione in Cucurbita Pepo.* Nota (*) del Corrisp. ROBERTO SAVELLI.

Da qualche anno coltivo una «Zucchettina nana di Bologna», comprata sul mercato locale: essa è prodiga di fiori e di frutti, ma esige molta acqua. Nel 1958 alcune piante in vaso, trascurate, morirono per siccità, senza aver fruttificato. Una sola, tra esse, riuscì a tirare avanti un piccolo frutto, contenente 36 semi, del peso di soli gr. 2,037, quando altrettanti semi normali avrebbero pesato un po' più di 6 grammi.

Da questi semi, il cui peso era così ridotto a circa $1/3$ del normale, quindi già per sé stessi improntati di sofferenza e miseria, pensai di trarre piante da sottoporre a denutrizione ulteriore, con quel mezzo della cultura su poco carbone vegetale, già accennato (questi «Atti», vol. XXVII, p. 187). Dei 36 semi, solo 31 germinarono, e le piantine si segnarono per 3 motivi:

1° *La scomparsa del sesso femminile.*

2° *Il paradossale manifestarsi — nella cornice di tanto depauperamento — d'un quadro morfologico di esuberanza, dato da fiori maschili, i quali (considerati in sé, isolatamente) non potrebbero non suggerire al teratologo ed all'anatomico l'idea di pletora da ipernutrizione.*

3° *La frequenza di un particolare modo di presentarsi della fioritura, che può venire qualificato pedogenetico.*

Inizio il commento da quest'ultimo punto.

DEFINIZIONE DELLA PIANTA PEDOGENETICA. — Il concetto di *pedogenesi* è nato nel campo zoologico e, volendolo estendere alle piante, dobbiamo rielaborarlo a nostro modo.

Il termine fu coniato da von Baer e — indipendentemente dalla applicazione che egli ne fece — include nell'ètimo l'idea di «fanciullo», significando, alla lettera, *generazione in stato infantile*.

Poiché l'infanzia suol riferirsi di preferenza all'Uomo, sembrerebbe che gli esempî più calzanti potessero esserne quella piccola indiana o quella guascóne, che partorirono rispettivamente a 5 e 9 anni, o simili. Invece, approfondendo, si vede che in tali casi non è la potenza generativa che sopravvenga durante l'infanzia, ma è l'infanzia stessa che viene a mancare: l'età fisiologica, discordante da quella anagrafica, non è infantile, ciò che può essere confermato, per esempio, da alcuni caratteri scheletrici. Sarà allora precoce stato adulto, piuttostoché pedogenesi. Questa appare meglio realizzata in quegli animali che si riproducono mentre persiste in essi una chiara impronta anatomica giovanile (per esempio lo stato larvale); ma in molti di questi casi il concetto di pedogenesi viene ad intrecciarsi fastidiosamente

(*) Presentata nella seduta del 16 gennaio 1960.

con quello di partenogenesi e persino con quello di endofagia: la prospettiva di estensione alle piante non ne guadagna certamente. Noi invece semplificheremo, restringendoci alle manifestazioni anfigmiche e considerando per il momento solo le piante superiori.

Beccari («Webbia», IV, 1913) fondava una var. *praecociflora* di *Cocos nucifera* sul caso - noto per un disegno rimastone nel museo di Kew - di una noce di cocco, ancora germogliante, che aveva prodotto 3 foglie indivise ed uno spadice ramoso, portante fiori femminili nella parte bassa dei rami, e maschili nell'estremità. A parte che simili manifestazioni non hanno valore tassonomico, è altamente probabile che - se un tal caso risponde a verità - esso sia un valido esempio di *pedogenesi vegetale*, purché i fiori ne sieno stati completi e funzionanti. Altrimenti si potrebbe parlare soltanto di *pedianzia*.

Ma i criteri per stabilire la «infantilità» (spesso confusa col «nanismo») della pianta fiorente restano tuttavia soggettivi ed impressionistici: l'età o la statura (per esempio 1 o 2 anni o 15-30 cm. per piante arboree), o la persistenza dei cotiledoni o di foglie di tipo giovanile, o altri simili indizi più o meno incerti ed oscillanti.

Per esclusione, scartando successivamente tutti i caratteri equivoci o non sicuramente definibili, mi son trovato a dovermi fondare su di un criterio drastico, estremamente restrittivo: dirò pedogenetiche solo le piante *i cui fiori - sessualmente funzionali - sorgano immediatamente dopo le foglie il cui abbozzo già esisteva nell'embrione quiescente del seme maturo: cioè, o all'ascella di quelle foglie, o subito a loro seguito.*

Per mostrare in azione tale criterio dirò che le piante di mais della mia Nota precedente non sono pedogenetiche. Infatti le foglie presenti nell'embrione maturo del mais sono di regola 5, cioè formano una gemmetta cospicua; e ciononostante le mie piante denutrite ebbero bisogno di sviluppare qualche nuova foglia prima di disporsi a fiorire. Ritengo che lo sviluppo di nuove foglie a specifica destinazione trofica, al disopra di quelle embrionali, faccia uscire la pianta dallo stato di infanzia, e che il mais sarebbe pedogenetico solo quando fiorisse immediatamente sopra la 5ª foglia.

LA PEDOGENESI NELLA «ZUCCHETTINA». - Non tutte le specie hanno quella che comunemente si chiama «piumetta»; e nella nostra *Cucurbita*, facendone appena rigonfiare i semi, si trova accennato fra i cotiledoni un solo abbozzo fogliare (fig. 25): quello della 1ª foglia (al di sopra dei cotiledoni). Per essere pedogenetiche basterà dunque che le piantine producano *un fiore completamente sviluppato all'ascella della prima foglia* (figg. 1 e 10); ossia che la loro 1ª foglia assuma il carattere di foglia prefiorale. Naturalmente le piantine sarebbero pedogenetiche anche se producessero il 1º fiore all'ascella dei cotiledoni; ma ciò non accadde mai.

Delle 31 piante allevate, la maggioranza, cioè 17, furono pedogenetiche; 14 non lo furono, perché dettero fiori solo all'ascella di foglie ulteriori ed il qualsiasi abbozzo ascellare della 1ª foglia fu subito soccombente.

Naturalmente vien fatto di pensare a quelli che Errera chiamava « *conflicts de préséance* » ed alla « eccitazione inibitoria » promanante dal getto terminale di prolungamento; ma nulla di tutto ciò si spiega né coi meccanismi della traspirazione, né con la sottrazione dei « succhi », né con le condizioni di alimentazione (intese come acqua, sali, o sostanze plastiche); ed anche per i conflitti di precedenza ci si rifugia in più o meno immaginarie vicende ormonali. Quale che ne sia la causa, in 17 piante la gemma ascellare della 1ª foglia trionfò sulla sua situazione abitualmente subalterna; e tutte le volte la sua evoluzione fu indirizzata in senso riproduttivo.

IL SESSO DEI FIORI. — Fu sempre maschile in tutti quelli che le 31 piante produssero (circa 280). Si potrebbe pensare che se le piante fossero vissute più a lungo, e se avessero prodotto più fiori, avrebbero finito per tirar fuori anche la sessualità femminile; ma coi « se » si arriva dove si vuole: se fossero state più longeve e più riccamente fiorenti, evidentemente sarebbero state in condizioni diverse da quelle in cui erano; ed è appunto di queste condizioni soltanto che voglio occuparmi. Preciserò che le colture si svolsero (in serra molto luminosa e calda) durante le giornate di luce lunghissime e lunghe del luglio e dell'agosto, e che la prima antesi (appunto di uno dei fiori ascellari alla prima foglia) si ebbe a 32 giorni dalla semina. Aggiungerò che la stessa « Zucchettina », coltivata in tutt'altre condizioni, può durare lunghissimo tempo a produrre soltanto fiori femminili.

FUNZIONALITÀ PEDOGENETICA. — Naturalmente, una pianta divenuta unisessuale non può generare da sola: così com'è, essa raggiunge il suo fine, per la parte che le compete, producendo polline atto a fecondare. I fiori ascellari alla 1ª foglia dettero tutti, eccetto uno caduto in boccio, abundantissimo polline la cui validità io comprovai usandolo a fecondare una zucca. Peraltro, i fiori ulteriori, verso la sommità della pianta, avvicinandosi la sua morte, spesso cadevano in boccio. Accadde anche, un paio di volte, di trovare, per effetto dell'ambiente caldo-umido, polline germinato sulle antere mature ed aperte, formante quasi una poltiglia, in cui si trovarono anche granelli che avevano espulso il contenuto in forme vermicolari (figg. 17 e 18).

MORFOLOGIA DEL PRIMO FIORE. — Quel fiore la cui singolare posizione determina e marca, in ciascuna pianta, la pedogenesi, è anche il 1° fiore che essa produce: tra i miei 17, quattro soli potevano dirsi semplici fiori normali; gli altri 13 presentavano in varia misura e maniera qualcosa di eccedente. Rare volte si trattava solo del fatto che dal peduncolo veniva a liberarsi, a variabile altezza, una foglia — come un profilo — a volte palese solo per un piccolo lembo sotto al calice (fig. 9), a volte invece manifestante più marcata autonomia mediante un lungo picciolo concresciuto per variabile tratto col peduncolo florale (figg. 15 e 23). Altri pochi potevano ancora considerarsi singoli fiori con manifestazioni di plejomeria, cioè moltiplicazione anormale di pezzi florali in qualche verticillo: per esempio K_7C_7 . In un caso estremo

trovai persino C_{10} , in cerchia perfetta. La plejomeria, quando è molto spinta, mal si distingue da uno sdoppiamento accompagnato da profonda coerenza, e ne ha lo stesso significato.

Per l'androceo il discorso è più lungo. Nelle Cucurbitacee gli stami sono 5, liberi o variamente concresciuti. In *Cucurbita* sarebbero: uno libero e gli altri uniti in 2 paja; così A. P. De Candolle dice: «*stamina 5 triadelphia*». Ma questa è una verità organogenetica, che scaturisce da interpretazioni comparative. Quando il concrescimento, in quelle tali 2 paja, è così radicale da fondere anche i fasci, che appajono 3, come nella fig. 30, la semplice constatazione empirica è quella di Linneo, che collocava *Cucurbita* in *Triandria*, precisando: «*filamenta 3*». Modo di vedere che sopravvive tuttora, se — dopo Bentham e Hooker, che dicono: «*stamina 3*» — anche Hayward recentissimamente conferma: «*three stamens*».

Se io non ho potuto ancora documentare un vero aumento del numero degli stami, ho però visto qualcosa che infine equivale, cioè la tendenza loro a rendersi autonomi, a divenire veramente 5, con 5 fasci vascolari distinti e lontani (fig. 31). In tali condizioni le antere e le loro logge si moltiplicano, e ne compaiono di nuove e complementari, in posizioni straordinarie: in qualche androceo son giunto a contare sino a 36 sacche polliniche!

Ma in più della metà dei casi si arriva alla produzione di *due* fiori ascellari più o meno disuguali, coalescenti in genere soltanto per il peduncolo ⁽¹⁾; uno «sdoppiamento» della «matrice» per «sovrabbondanza di nutrimento» avrebbe detto Delpino; e fa impressione vederlo in povere piante radicanti entro un piccolo grumo di carbone. Lo «sdoppiamento» (ché scarso fondamento avrebbe l'idea di «sinfisi» in questi casi) e la «coerenza» sono come due facce opposte d'uno stesso prisma, e non possono venir separati. Dove la coerenza è minore, le sezioni del peduncolo mostrano due stele: sono due peduncoli tenuti insieme da un istmo corticale (figg. 8 e 26). Dove l'autonomia è minore, e più intima la coerenza, essa fonde le stele in una sola, la cui cerchia di fasci può essere strozzata ad 8, o invece raggiungere una armonica sistemazione in elisse (fig. 28).

Reputo che il numero normale dei fasci sia 10, nel tratto mediano del peduncolo (fig. 32); questo numero sale di molto nei peduncoli dei fiori plejomeri e di quelli sdoppiati. Meritano menzione i casi in cui allo sdoppiamento si aggiunge il corredo di uno o due profilli (fig. 13); ed ancor più i casi in cui una piccola parcella meristematica, svincolatasi dalle correlazioni normali, generi un germoglietto, coalescente alla base del peduncolo, oppure irrompente improvvisamente lungo il suo decorso (figg. 12 e 22). Non potendo distendermi in particolari, rimando alle figure ed alle loro didascalie: i fiori vennero fotografati sulle piante, in diversi gradi di sviluppo.

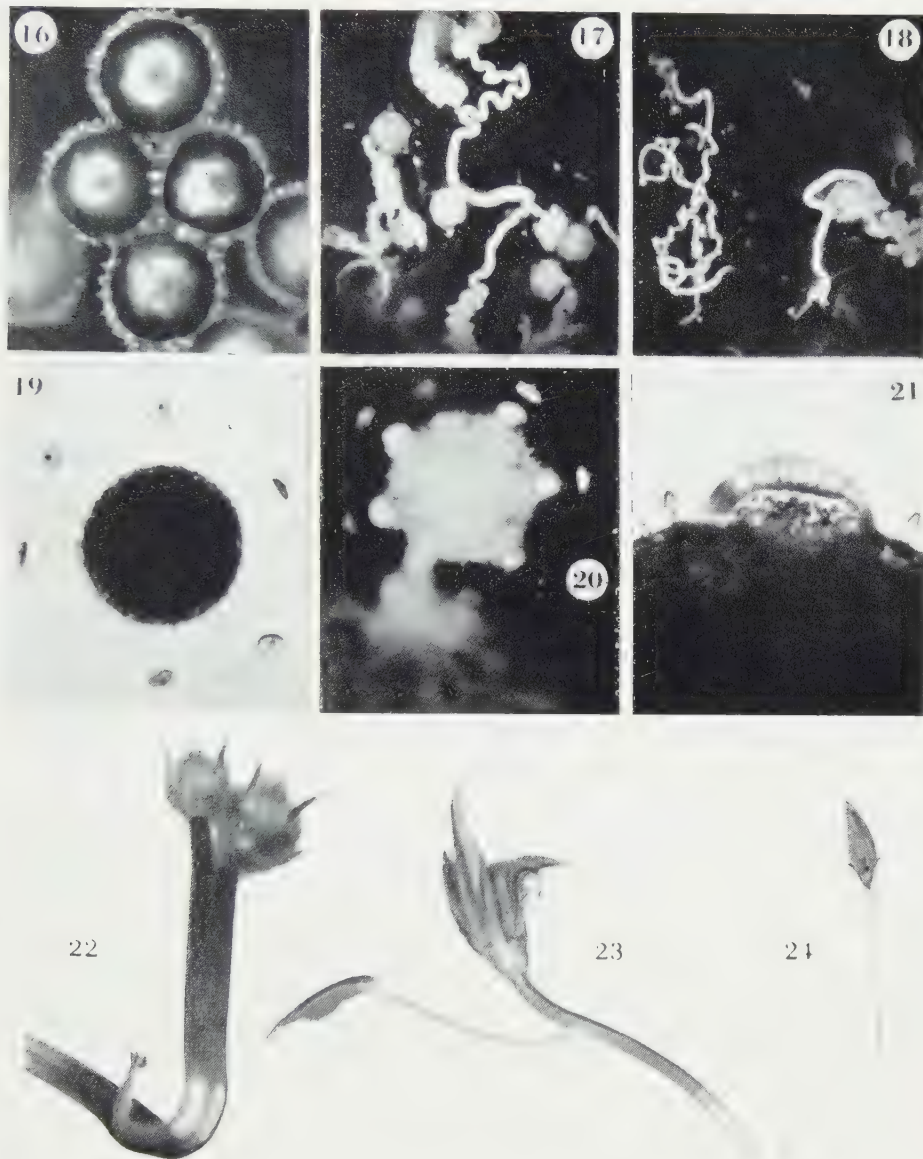
(1) Tali fenomeni non sono esclusivi del fiore ascellare alla prima foglia, ma nei successivi fiori hanno frequenza di gran lunga minore, che diventa rarità estrema nelle piante a sviluppo normale.



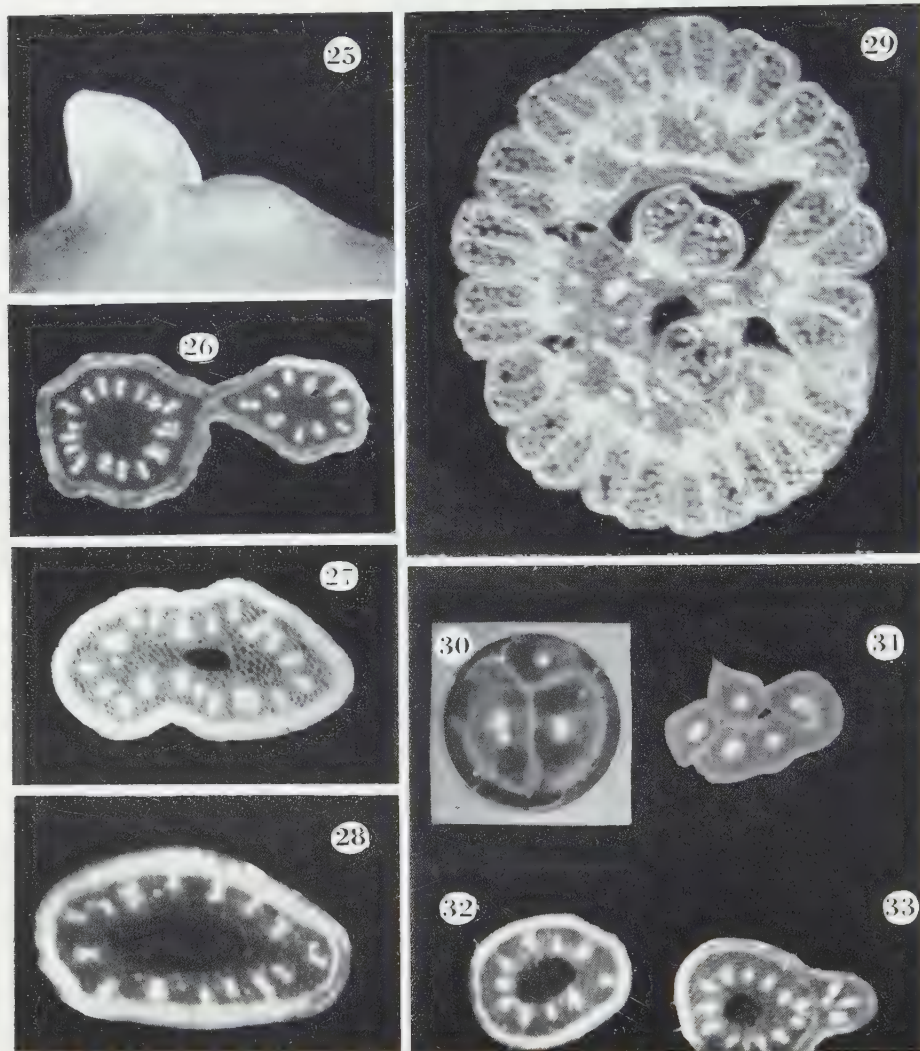
Fig. 1 - Pedogenesi in una piantina di « zucchettina »: il primo fiore, *f*, non è all'ascella di un cotiledone, come parrebbe; è bensì all'ascella della 1^a foglia, che essendo volta verso il basso lascia vedere, in *p*, solo la base del picciolo; *i*, asse ipocotile (gr. naturale) [cfr. con la fig. 10]. Fig. 2 - Un fiore plejomero (un po' minore del vero) [cfr. con la fig. 5]. Fig. 3 - Un fiore con una foglia che spunta dal suo peduncolo (circa metà del vero): altri casi sembrano foggianti sullo stesso modello [cfr. le figg. 15 e 23]. Figg. 4, 6 e 7 - Tre casi di fiori geminati. Fig. 5 - Un fiore con 7 sepal e 7 petali: lo stesso della fig. 2, dopo ulteriore accrescimento.



Fig. 8 - Fiori geminati, in cui lo «sdoppiamento» prevale sulla «coerenza». Fig. 9 - Un fiore tipicamente maschile, anche nei caratteri sessuali secondari, come quello della fig. 24; da cui differisce per un profilo, che si manifesta con un piccolo lembo sotto il calice. Fig. 10 - Una delle piantine pedogeniche: il primo fiore, *f*, manifestamente all'ascella della 1^a foglia, *p*, conresce con una foglia che libera il suo lembo sotto al calice; *i*, asse ipocotile. Fig. 11 - Un caso di profonda coerenza in un fiore gemino. Fig. 12 - Alla base del peduncolo florale conresce un piccolo germoglietto fogliuto [cfr. con la fig. 22]. Figg. 13 e 14 - Due geminazioni fiorali; in una di esse un grande profilo sotto il calice, *e*, poco sopra alla inserzione del peduncolo, un piccolo lembo fogliare che ne spunta fuori. Fig. 15 - Fiore semplice, con profilo, simile al caso della fig. 23.



Figg. 16-21 - Il polline delle piantine pedogeniche: secco, nella fig. 16 (circa 120x); nella fig. 19 immerso in acqua, nell'atto di espellere gli opercoli dei pori germinativi; nella figura si vedono 6 opercoli. Nelle figg. 17 e 18, polline germinato sulle antere ed in parte ricoperto con emissione del contenuto, in forme filangate e contorte (circa 40x). Nella fig. 20, allontanamento degli opercoli, inizio di germinazione multipla, e scoppio di uno dei tubetti, con espulsione del contenuto. Nella fig. 21, un particolare del primo inizio di emissione di un tubetto pollinico (circa 730x). Fig. 22 - Un fiore gemino che a metà del peduncolo emette un germoglietto fogliifero. Fig. 23 - Uno dei fiori il cui polline germinò sulle antere. Fig. 24 - Uno dei rarissimi fiori normali, all'ascella della prima foglia di una piantina pedogenica (metà del vero cerchio).



1-2, 25 - Abbozzo della 1^a foglia, tr. i cotiledoni di un seme appena rigonfiato (foto a luce riflessa: circa 30×).
Figg. 26-33 - Tagli al congelatore, non colorati, fotografati a luce riflessa: nella fig. 26 (9×), attraverso un peduncolo florale con due stele, rispettivamente p. e c. da 16 e 10 fasci; nella fig. 27 (9×), attraverso un peduncolo la cui unica stele manifesta la sua origine da sdoppiamento con un cenno di strozzatura nella cerchia di 18 fasci, e — a certi livelli — con l'accento di doppia acuna midollare; nella fig. 28, attraverso un peduncolo con cerchia quasi ellittica di 15 fasci; nella fig. 29, attraverso l'androceo di un fiore plejomero, con esuberante numero di sacche polliniche, anche in posizioni straordinarie (10×): tale complesso anteriore è portato da filamenti che tendono a separarsi e individualizzarsi, con 5 fasci autonomi, ritratti nella fig. 31 (10×): in contrapposto, la fig. 30 (10×), mostra l'aspetto normale, con 3 filamenti e 3 fasci disuguali; cui corrisponde, nella fig. 32 (8×), il peduncolo florale normale, a 10 fasci; nella fig. 33 un taglio di un peduncolo florale, simile a quelli delle figg. 3, 15 e 23, al livello in cui si libera il picciolo fogliare: si vede la cerchia normale di 10 fasci, e — in più — 4 fasci 1. con peduncolo fogliare.

Il paradosso della prodigalità, soprattutto sessuale (culminante nella iperproduzione dei microsporangii fertili nei singoli fiori) in piantine molto depauperate, non è spiegabile pel momento. Sarebbe teleologia della peggiore specie il dire che questa esuberanza localizzata è un compenso per quei tanti fiori che la pianta normale avrebbe prodotto, e che non poterono pervenire ad esistenza.

Se i fatti di esuberanza morfologica avessero avuto origine per accidente esterno – per esempio soppressione traumatica dell'apice vegetativo – sarebbe facile raffigurarsi un brusco squilibrio, da cui sorgessero condizioni di *iper-nutrizione locale*, anche in contrasto con le misere condizioni generali della pianta. Ma quando una simile azione morfogena si genera lentamente entro la pianta stessa, e spontaneamente si indirizza a determinate «matrici» (abbozzi meristemati in procinto di differenziamento), la delpiniana iperalimentazione localizzata non spiega nulla perché a sua volta avrebbe bisogno di essere spiegata.

Vaga e congetturale sarebbe poi l'idea che la sessualità femminile, inibita e compressa nelle piantine pedogenetiche, trovi sfogo in queste moltiplicazioni e ripetizioni localizzate nel fiore maschile. Ma questa idea può contenere tuttavia una parcella di verità, non mancando conformi indizi di fatto. Il fiore tipicamente maschile ha un peduncolo lunghissimo, gracile, flessuoso (fig. 24); e la sua stela è una *sifonostela*: come dire che il peduncolo è fistoloso da cima a fondo. Anche il fiore della fig. 2, pur non essendo in tutto normale, presenta ancora questo carattere. Ma i fiori sdoppiati e coerenti hanno peduncoli che, per il loro raccorciamento, per l'aspetto rigido, per la loro più forte vascolarizzazione, e per la riduzione o scomparsa della lacuna nel midollo, prendono aspetti in qualche misura femminili. Può darsi che si tratti in parte della conseguenza necessaria del carattere «fasciato» che i peduncoli assumono; ma non è improbabile una dissociazione dei caratteri sessuali primari da quelli secondari, e che un certo grado di femminilizzazione di questi ultimi possa essere avvenuta, in contrasto con la piena affermazione dei primi.

Tuttavia, sarebbe per ora gratuito attribuire ad una tale circostanza le perturbazioni di sviluppo che abbiamo descritto.

Dopo la lunga delusione nella ricerca delle sostanze florigene, o antocaline che dir si vogliano, sembra oggi aprirsi qualche tenue spiraglio (penso per esempio alle recenti esperienze di Sironval); ed io credo che in quelle piante monoiche, dove due fasi sessualmente diverse, in parte si succedono e in parte si sovrappongono, debba essere più facile isolare le diverse forze antogene, e cercare gli effetti della loro interferenza sui centri meristemati ancora indifferenziati od in via di differenziamento. Forse la nostra «Zucchettina» potrà in seguito dirci qualcosa in proposito.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Teoria dei numeri. — *Sulle funzioni analitiche numerico-integrali.*
Nota di FRANCO PELLEGRINO, presentata (*) dal Socio F. SEVERI.

In questa Nota espongo un riordinamento, che ritengo opportuno, dei concetti basilari sulle funzioni analitiche numerico-integrali. Seguono alcune osservazioni di carattere funzionale, forse suscettibili di qualche sviluppo.

1. Comincio col richiamare ⁽¹⁾ le nozioni fondamentali:

Sia $f \in I$ e $R (\neq 0)$ il raggio di convergenza dell'elemento analitico $P(z) = \sum a_r z^r$ di una funzione analitica uniforme ψ . Allora, per ogni $n \in \mathbb{N}$, tale che

$$(1) \quad |f(d)| < R, \quad \forall d | n,$$

la serie

$$(2) \quad \sum_r a_r f^{x^r}(n)$$

risulta ⁽²⁾ assolutamente convergente e la somma della (2) si indica con $\psi(f^x)(n)$.

Il Cipolla dimostra ⁽²⁾ poi che, sotto ipotesi analoghe a quelle dell'enunciato precedente, si ha

$$(3) \quad \psi((f+g)^x)(n) = \sum_i \frac{\{g^{x^i} \times \psi^{(i)}(f^x)\}(n)}{i!}, \quad (f, g \in I; \psi^{(0)} \equiv \psi)$$

e da questa ottiene

$$(4) \quad \psi(f^x)(n) = \sum_i \frac{\{f - \alpha f(1)\}^{x^i}(n)}{i!} \psi^{(i)}(f(1)).$$

Ora, prescindendo dalle considerazioni precedenti, l'espressione a secondo membro della (4) ha senso qualunque sia n , anche cioè se non verifica alla (2) e, purché regolare in $f(1)$, qualunque sia ψ , anche cioè se non regolare nell'origine. Data comunque $f \in I$ e la funzione analitica ψ , regolare in $f(1)$,

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Per le notazioni qui usate cfr.: F. PELLEGRINO, *Lineamenti di una teoria delle funzioni aritmetiche*, I, « Rend. di Mat., Univ. di Roma », vol. 25, fasc. 3-4 (1956).

(2) M. CIPOLLA, *Specimen de Calculo Arithmetico-integrale*, « Revista de Mathematica », tomo IX, Torino 1908.

il Cipolla può dunque considerare l'elemento $\psi(f^x)$ di I , definito assegnandogli, per ogni $n \in N_1$, il valore a secondo membro della (4) e lo chiama funzione ψ numerico integrale di f .

Partendo da tale definizione S. Amante mostra⁽³⁾ che se la serie $\sum \psi_i(z)$, i cui termini sono funzioni analitiche uniformi in un campo chiuso e connesso C , è uniformemente convergente in C , ed ha per somma $\psi(z)$, e se è $f \in I$, $f(1) \in C$, allora si ha

$$(5) \quad \psi(f^x)(n) = \sum \psi_i(f^x)(n).$$

E l'Amante mostra ancora che, sotto l'ulteriore ipotesi che le serie

$$(6) \quad \psi^{(v)}(f(1)) = \sum \psi_i^{(v)}(f(1)) \quad (v = 0, 1, \dots)$$

siano assolutamente convergenti, anche la (5) risulta assolutamente convergente. Infine, specializzando le ψ_i , l'Amante ne deduce che la convergenza assoluta della (2) è assicurata con la sola condizione

$$(7) \quad |f(1)| < R$$

al posto delle (1).

2. Delle nozioni qui sopra richiamate può darsi la seguente rielaborazione.

Supposto diverso da zero il raggio R di convergenza dell'elemento analitico $P(z) = \sum a_r z^r$ di una funzione analitica uniforme ψ , consideriamo col Cipolla lo sviluppo

$$(8) \quad \sum a_r f^{x^r}(n), \quad (f \in I, n \in N_1),$$

e osserviamo che nell'ipotesi

$$(9) \quad \chi(f) > 1, \quad \text{e cioè } f(1) = 0,$$

risulta

$$(10) \quad \sum_r a_r f^{x^r}(n) = \sum_r^{T_0(n)} a_r f^{x^r}(n)$$

nonché

$$a_r = \frac{\psi^{(r)}(0)}{r!} = \frac{\psi^{(r)}(f(1))}{r!}, \quad (\psi^{(0)} \equiv \psi),$$

e quindi, nelle nostre ipotesi,

$$(11) \quad \sum_r a_r f^{x^r}(n) = \sum_r^{T_0(n)} f^{x^r}(n) \frac{\psi^{(r)}(f(1))}{r!}.$$

(3) S. AMANTE, *Sulle funzioni analitiche numerico-integrali*, « Rend. Circ. Mat. Palermo », tomo LX (1936).

Domandiamoci ora che possa dirsi in generale, quando cioè si lasci cadere l'ipotesi (9), con il che il primo membro della (10) può essere una vera serie, e quando si parta da un elemento analitico qualsiasi $\sum a_r (z - z_0)^r$, e si ammette quindi che la ψ possa non essere definita nell'origine.

Consideriamo per questo, dato comunque $f \in I$, un aperto connesso M della sfera complessa contenente $f(I)$ ed una funzione analitica locale ⁽⁴⁾ (ψ, M) .

Sia poi $z_0 \in M$ tale che $f(I)$ cada nell'intersezione con M del circolo di convergenza C di raggio R dell'elemento analitico

$$(12) \quad \sum a_r (z - z_0)^r$$

della ψ di centro z_0 . È dunque

$$(13) \quad 0 \leq |f(I) - z_0| < R$$

nonché

$$(14) \quad z_0 \in M, \quad (15) \quad f(I) \in M \cap C.$$

Ciò posto dimostriamo che

Nelle ipotesi precedenti la serie

$$(16) \quad \sum_r a_r (f - z_0 \alpha)^{x^r} (n)$$

è, $\forall n \in \mathbb{N}_1$, assolutamente convergente e si ha

$$(17) \quad \sum_r a_r (f - z_0 \alpha)^{x^r} (n) = \sum_r^{T(n)} (f - f(I) \alpha)^{x^r} (n) \frac{\psi^{(r)}(f(I))}{r!}$$

il che porta anche che la somma della (16) è indipendente da z_0 , e cioè dall'elemento analitico prescelto, purché soddisfacente alle (14) e (15).

Consideriamo infatti le serie (16). Essendo per una formula del Cipolla

$$\begin{aligned} (f - z_0 \alpha)^{x^r} &= \sum_i^r \binom{r}{i} (f - z_0 \alpha)^{r-i} (I) (f - z_0 \alpha - (f - z_0 \alpha)(I) \alpha)^{x^i} = \\ &= \sum_i^r \binom{r}{i} (f(I) - z_0)^{r-i} (f - z_0 \alpha - f(I) \alpha + z_0 \alpha(I) \alpha)^{x^i} = \\ &= \sum_r^r \binom{r}{i} (f(I) - z_0)^{r-i} (f - f(I) \alpha)^{x^i} \end{aligned}$$

si ha

$$\sum_r a_r (f - z_0 \alpha)^{x^r} (n) = \sum_r a_r \sum_i^r \binom{r}{i} (f(I) - z_0)^{r-i} (f - f(I) \alpha)^{x^i} (n).$$

(4) Per questo concetto vedi F. PELLEGRINO, *La théorie des fonctionnelles analytiques etc.* Parte IV del volume di P. LÉVY, *Problèmes concrets d'analyse fonctionnelle*, Gauth. Villars, Paris 1951.

Ma è

$$\begin{aligned} A_h(n) &= \sum_{\circ}^h a_r \sum_{\circ}^r \binom{r}{i} (f(1) - z_{\circ})^{r-i} (f - f(1)\alpha)^{x^i}(n) = \\ &= \sum_{\circ}^h (f - f(1)\alpha)^{x^j}(n) \sum_j^h a_{\lambda} \binom{\lambda}{j} (f(1) - z_{\circ})^{\lambda-j} \end{aligned}$$

ed essendo per ogni $h > \mathfrak{T}(n)$

$$(f - f(1)\alpha)^{x^h}(n) = 0,$$

risulta

$$A_h(n) = \sum_{\circ}^{\mathfrak{T}(n)} (f - f(1)\alpha)^{x^j}(n) \sum_{\circ}^h a_{\lambda} \binom{\lambda}{j} (f(1) - z_{\circ})^{\lambda-j}$$

da cui

$$\lim_{h \rightarrow \infty} A_h(n) = \sum_{\circ}^{\infty} a_r (f - z_{\circ}\alpha)^{x^r}(n) = \sum_{\circ}^{\mathfrak{T}(n)} (f - f(1)\alpha)^{x^j} \frac{\psi^{(j)}(f(1))}{j!}.$$

Poiché, ragionando analogamente, ci si convince subito che esiste, $\forall n \in N_1$, il

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \bar{A}_h(n) = \lim_{h \rightarrow \infty} \sum_{\circ}^h |a_r| \sum_{\circ}^r \binom{r}{i} |f(1) - z_{\circ}|^{r-i} |(f - f(1)\alpha)^{x^i}(n)|$$

ne segue che le serie (16) convergono assolutamente.

Il teorema è così dimostrato.

3. È da osservare che nella (17) il $\mathfrak{T}(n)$ che vi compare nella sommatoria del secondo membro può essere vantaggiosamente sostituito da

$$(18) \quad \rho(\chi(f), n) = \min \{ \mathfrak{T}(n) + 1, \log_{\chi(f)} n + 1 \} - 1$$

come vedremo in un altro lavoro.

4. Consideriamo ora il funzionale misto ⁽⁵⁾

$$(19) \quad F_f[\psi(z), n] = \sum_{\circ}^{\rho(\chi(f), n)} (f - f(1)\alpha)^{x^r}(n) \frac{\psi^{(r)}(f(1))}{r!}$$

che, per ogni $n \in N_1$, è un funzionale puro che risulta definito nell'aperto lineare $(f(1))$ di \mathcal{S}_F , e quindi nell'aperto lineare $(f(1))$ di \mathcal{S}_F . È poi evidente che, fissato n , il funzionale F risulta lineare ed analitico nel senso di Fantappiè, con tutte le conseguenze che ciò comporta. Così, ad esempio, dalla sua continuità ne segue subito la relazione (5) di Amante.

(5) Per tutte le nozioni d'analisi funzionale qui richiamate si veda il lavoro citato in (4).

Tale relazione applicata a sua volta ad un elemento ψ di $(f(1))$, sviluppabile in serie di Dirichlet, riporta ad un recente concetto del Popken ⁽⁶⁾ di derivata di una funzione numerica.

Infine è evidente che il funzionale F , come funzionale misto, non è certo analitico. Esso gode però di una notevole proprietà. Posto infatti

$$f_{\psi}(n) = F_f[\psi(z); n] \quad ; \quad f_{\varphi}(n) = F_f[\varphi(z); n]$$

risulta ⁽⁷⁾

$$(20) \quad F_f[\psi(z) \cdot \varphi(z); n] = (f_{\psi} \times f_{\varphi})(n).$$

Ma di tutto ciò in altra occasione.

(6) J. POPKEN, *On convolution in number theory*, « Indagationes Mathematicae », volume XVII, fasc. I (1955).

(7) Cfr. F. PELLEGRINO, *Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », fasc. 2 (1960).

Analisi matematica. — *Sur l'allure asymptotique des solutions des problèmes de Fourier relatifs à une équation linéaire parabolique.*
Nota di MIROSLAW KRZYŻAŃSKI, presentata (*) dal Socio M. PICONE.

1. Dans une note antérieure [1] j'ai exposé un théorème concernant l'allure asymptotique d'une solution de l'équation

$$(1) \quad \mathcal{L}[u] = a(x, t) u''_{xx} + b(x, t) u'_x + c(x, t) u - u_t = 0,$$

déterminée dans la demi-bande $\Sigma: 0 \leq x \leq 1, t \geq 0$ et telle qu'on a $\lim_{t \rightarrow \infty} u(0, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} u(1, t) = 0$. Ces théorèmes se rattachent donc au premier problème de Fourier ⁽¹⁾. Le théorème analogue relatif au premier problème de Fourier dans le quart $x \geq 0, t \geq 0$ du plan (x, t) a été exposé dans la note [2].

Dans la note présente je vais exposer des théorèmes analogues relatifs au troisième problème de Fourier ⁽²⁾.

2. Nous supposons que les coefficients de l'équation (1) sont continus à l'intérieur de la demi-bande Σ (voir n-ro 1) et qu'on y a $a(x, t) > 0, c(x, t) \leq 0$.

Soient $h_1(t)$ et $h_2(t)$ deux fonctions continues et bornées inférieurement par un nombre positif h_0 pour $t > 0$; posons

$$(2) \quad \begin{cases} l_1[u] = u'_x(0, t) - h_1(t) u(0, t), \\ l_2[u] = -u'_x(1, t) - h_2(t) u(1, t). \end{cases}$$

Nous allons démontrer le théorème suivant

THÉORÈME 1. — *Nous supposons l'existence d'une fonction $V(x, t)$ continue dans Σ , de classe C^2 ⁽³⁾ à l'intérieur de Σ , admettant la dérivée $V_x(x, t)$ continue pour $0 \leq x \leq 1, t > 0$, et telle que l'on ait*

$$1^\circ V(x, t) > 0 \text{ dans } \Sigma,$$

$$2^\circ \mathcal{L}[V] \leq 0, \text{ à l'intérieur de } \Sigma,$$

$$3^\circ l_1[V] < 0, l_2[V] < 0 \text{ pour } t > 0,$$

$$4^\circ \lim_{t \rightarrow \infty} V(x, t) = 0 \text{ uniformément par rapport à } x \text{ pour } 0 \leq x \leq 1$$

(presque uniformément pour $0 < x < 1$) ⁽⁴⁾.

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Malheureusement, en publiant la Note [1] je n'ai pas aperçu que dans le cas particulier $u(0, t) = u(1, t) = 0$ pour $t > 0$ le théorème de la note [1] résulte d'un théorème de Monsieur R. NARASHIMAN (voir [5]). Pour les résultats ultérieurs voir A. FRIEDMAN [8].

(2) Une autre méthode de l'étude de l'allure asymptotique d'une solution du troisième problème de Fourier a été exposée par P. ZERAGHIA dans le travail [7]. Voir aussi A. FRIEDMAN [8].

(3) C'est à dire, admettant les dérivées du second ordre continues.

(4) C'est à dire, uniformément dans tout sous-ensemble fermé de l'intervalle $0 < x < 1$.

Soit $u(x, t)$ une solution de l'équation (1) continue dans Σ , de classe C^2 à l'intérieur de Σ , admettant la dérivée u'_x continue pour $0 \leq x \leq 1$, $t > 0$, et telle que l'on ait

$$(3) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} l_1[u] = 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} l_2[u] = 0.$$

Alors on a $\lim_{t \rightarrow \infty} u(x, t) = 0$ uniformément par rapport à x pour $0 \leq x \leq 1$ (resp. presque uniformément pour $0 < x < 1$).

Démonstration. - Soit δ un nombre positif arbitraire. Posons

$$(4) \quad \bar{u}(x, t) = u(x, t) - \delta - kV(x, t),$$

où k est un nombre positif, qui sera choisi d'une manière convenable dans la suite. On a

$$(5) \quad \mathfrak{L}[\bar{u}] = \mathfrak{L}[u] - \delta c(x, t) - k\mathfrak{L}[V] \geq 0 \quad \text{à l'intérieur de } \Sigma$$

et

$$(6) \quad \begin{cases} l_1[\bar{u}] = l_1[u] + \delta h_1(t) - kl_1[V] \\ l_2[\bar{u}] = l_2[u] + \delta h_2(t) - kl_2[V] \end{cases} \quad \text{pour } t > 0.$$

Les fonctions $h_1(t)$ et $h_2(t)$ étant bornées inférieurement par des nombres positifs par hypothèse, il résulte de (3) et de (6) que l'on peut déterminer un nombre T de sorte que l'on ait

$$(7) \quad l_1[\bar{u}] > 0, \quad l_2[\bar{u}] > 0 \quad \text{pour } t > T.$$

D'autre part il résulte de (4) et de l'hypothèse 1° qu'on peut faire le nombre k assez grand pour avoir

$$(8) \quad \bar{u}(x, T) < 0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1,$$

Il résulte d'un théorème connu sur les extrema des solutions de l'équation parabolique (voir [6]) que les inégalités (7) et (8) entraînent l'inégalité $\bar{u}(x, t) \leq 0$ dans l'ensemble $\Sigma' : 0 \leq x \leq 1, t \geq T$, c'est à dire

$$(9) \quad u(x, t) \leq \delta + kV(x, t) \quad \text{pour } (x, t) \in \Sigma'.$$

On obtient d'une manière analogue pour les valeurs de k assez élevées l'inégalité

$$u(x, t) \geq -\delta - kV(t, x) \quad \text{pour } (x, t) \in \Sigma'.$$

On a donc

$$(10) \quad |u(x, t)| \leq \delta + kV(x, t)$$

pour $(x, t) \in \Sigma'$ et pour les valeurs de k assez grandes. Il résulte de l'hypothèse 4° que l'on peut choisir un nombre $T' > T$ de sorte que l'on ait

$V(x, t) < \delta/k$ pour $t > T'$; on a alors

$$(11) \quad |u(x, t)| < 2\delta \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1, \quad t > T'.$$

Le nombre δ étant arbitraire, il résulte de (11) que l'on a $\lim_{t \rightarrow \infty} u(x, t) = 0$, uniformément pour $0 \leq x \leq 1$.

Si $V(x, t)$ tend vers zéro presque uniformément pour $0 < x < 1$, il en est de même de $u(x, t)$.

3. On peut déterminer une fonction $V(x, t)$ satisfaisant aux hypothèses du théorème 1 de même façon qu'une fonction analogue dans [1]. Nous supposons que le coefficient $a(x, t)$ est supérieur dans Σ à un nombre positif a_0 et que le coefficient $b(x, t)$ y est inférieur à un nombre positif B . Le coefficient $c(x, t)$ est toujours non positif. Les fonctions $h_1(t)$ et $h_2(t)$ sont par hypothèse supérieures à un nombre positif h_0 . Nous choisissons un nombre positif arbitraire K et nous déterminons de même que dans [1] (n-ro 2) une intégrale $z(x)$ de l'équation différentielle

$$(12) \quad a_0 z'' + Bz' + K = 0$$

jouissant des propriétés suivantes

$$(13) \quad z(x) > 0, \quad z'(x) \geq 0, \quad z''(x) \leq 0 \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1.$$

On a alors

$$(14) \quad a(x, t) z''(x) + b(x, t) z'(x) + c(x, t) z(x) \leq a_0 z''(x) + Bz'(x) = -K.$$

Soit C un nombre positif arbitraire. Il est évident que la fonction $\zeta(x) = z(x) + C$ satisfait aussi à l'équation (12) et jouit des propriétés (13). Or on a

$$(15) \quad \begin{cases} l_1[\zeta] = z'(0) - h_1(t) z(0) - h_1(t) C < z'(0) - h_0 C, \\ l_2[\zeta] = -z'(0) - h_2(t) z(0) - h_2(t) C < -z'(0) - h_0 C, \end{cases}$$

et on peut choisir le nombre C de façon que l'on ait

$$(16) \quad l_1[\zeta] < 0, \quad l_2[\zeta] < 0 \quad \text{pour } t > 0.$$

Posons

$$(17) \quad V(x, t) = \zeta(x) e^{-\lambda t},$$

λ étant un nombre positif qui sera choisi convenablement. On a d'après (14)

$$e^{\lambda t} \mathcal{L}[V] \leq \lambda \zeta(x) - K$$

et on choisit le nombre λ de façon à avoir $\lambda z_0 - K \leq 0$, où $z_0 = \sup_{0 \leq x \leq 1} \zeta(x)$.

On a alors $\mathcal{L}[V] \leq 0$ à l'intérieur de Σ et $l_1[V] = e^{-\lambda t} l_1[\zeta] < 0$, $l_2[V] = e^{-\lambda t} l_2[\zeta] < 0$. On a en outre $\lim_{t \rightarrow \infty} V(x, t) = 0$ uniformément par rap-

port à x pour $0 \leq x \leq 1$. Donc la fonction $V(x, t)$ définie par la formule (17) satisfait aux hypothèses du théorème 1. Il en résulte le théorème suivant,

THÉORÈME 2. - *On suppose que les coefficients de l'équation (1) sont continus à l'intérieur de Σ et qu'on y a $a(x, t) \geq a_0$, $b(x, t) \leq B$, $c(x, t) \leq 0$, a_0 et B étant des nombres constants positifs. On suppose en outre que $h_1(t)$ et $h_2(t)$ sont des fonctions continues pour $t > 0$ et qu'il existe un nombre $h_0 > 0$ tel que l'on ait $h_i(t) \geq h_0$ pour $t > 0$ ($i = 1, 2$).*

Soit $u(x, t)$ une solution de l'équation (1) continue dans Σ , de classe C^2 à l'intérieur de Σ , admettant la dérivée u'_x continue pour $0 \leq x \leq 1$, $t > 0$ et satisfaisant aux conditions suivantes

$$(18) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} l_i[u] = 0 \quad (i = 1, 2).$$

On a alors $\lim_{t \rightarrow \infty} u(x, t) = 0$ uniformément par rapport à x pour $0 \leq x \leq 1$.

4. Considérons l'équation

$$(19) \quad \mathcal{L}_1[v] = a(x) v''_{xx} + b(x) v'_x + c(x) v - v'_t = f(x),$$

dont les coefficients et le second membre $f(x)$ sont continus pour $0 \leq x \leq 1$. On suppose que $a(x) > 0$, $c(x) \leq 0$ pour $0 \leq x \leq 1$. Soient $h_1(t)$ et $h_2(t)$ deux fonctions continues pour $t > 0$, et telles que l'on ait $h_i(t) \geq h_0 > 0$ pour $t > 0$ et $\lim_{t \rightarrow \infty} h_i(t) = h_i^{(0)}$ ($i = 1, 2$), h_0 et $h_i^{(0)}$ étant des nombres constants. On déduit du théorème 2 le théorème suivant

THÉORÈME 3. - *Soit $v(x, t)$ une solution de l'équation (19) continue dans Σ , de classe C^2 à l'intérieur de Σ , admettant la dérivée v'_x continue pour $0 \leq x \leq 1$, $t > 0$ et satisfaisant aux conditions*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} l_i[v] = g_i \quad (i = 1, 2),$$

g_1 et g_2 étant deux nombres constants.

Soit $w(x)$ une solution de l'équation différentielle

$$(20) \quad a(x) w'' + b(x) w' + c(x) w = f(x),$$

de classe C^1 pour $0 \leq x \leq 1$, de classe C^2 pour $0 < x < 1$ et satisfaisant aux conditions aux limites

$$\begin{aligned} w'(0) - h_1^{(0)} w(0) &= g_1, \\ -w'(1) - h_2^{(0)} w(1) &= g_2. \end{aligned}$$

On a $\lim_{t \rightarrow \infty} v(x, t) = w(x)$ uniformément par rapport à x pour $0 \leq x \leq 1$.

Pour la démonstration on pose $u(x, t) = v(x, t) - w(x)$, on fait remarquer qu'on a $\lim_{t \rightarrow \infty} l_i[u] = 0$ ($i = 1, 2$) et on applique à la fonction $u(x, t)$ le théorème 2.

5. Les théorèmes 2 et 3 ne s'étendent pas au cas du second problème aux limites, c'est à dire ces théorèmes tombent en défaut lorsqu'on a $h_i(t) = 0$ ($i = 1, 2$) pour $t > 0$. Par exemple, la fonction identique dans Σ à une constante satisfait à une équation de la forme (1) (avec $c(x, t) = 0$) et aux conditions $u'_x(0, t) = 0$, $u'_x(1, t) = 0$ sans tendre vers zéro pour $t \rightarrow \infty$.

Outre ce cas banal on peut présenter un autre exemple. Soit $\psi(t)$ une fonction continue pour $t \geq 0$, s'annulant pour $t = 0$ et telle que

$$(21) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \psi(t) \cdot t^\alpha = A,$$

où $\alpha < 1/2$ et A sont deux nombres positifs. Posons

$$(22) \quad J_0(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^t \psi(\tau) (t - \tau)^{-1/2} \exp\left[-\frac{x^2}{4(t - \tau)}\right] d\tau \quad (t \geq 0)$$

et soit

$$u(x, t) = J_0(x, t) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq 1, t \geq 0.$$

La fonction $u(x, t)$ est continue pour $0 \leq x \leq 1$, $t \geq 0$, elle admet les dérivées de tous les ordres continues pour $0 < x \leq 1$, $t > 0$ et y satisfait à l'équation de la chaleur

$$(23) \quad u''_{xx} - u'_t = 0.$$

Cette fonction tend vers l'infini pour $t \rightarrow \infty$ et $0 \leq x \leq 1$ (voir [3], n-ro 9). Or on a

$$\begin{aligned} u'_x(0, t) &= \lim_{x \rightarrow 0} u'_x(x, t) = \lim_{x \rightarrow 0} \left[-\frac{x}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \psi(\tau) (t - \tau)^{-3/2} \exp\left[-\frac{x^2}{4(t - \tau)}\right] d\tau \right] = \\ &= -\frac{1}{2} \psi(t) \quad \text{pour } t > 0 \end{aligned}$$

(voir E. Goursat, *Cours d'Analyse Mathématique*, t. III, Paris 1927, pp. 305-308) et

$$u'_x(1, t) = -\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^t \psi(\tau) (t - \tau)^{-3/2} \exp\left[-\frac{1}{4(t - \tau)}\right] d\tau$$

et il résulte de (21) que l'on a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} u'_x(0, t) = 0, \quad \lim_{t \rightarrow \infty} u'_x(1, t) = 0.$$

(voir [3], n-ro 8).

6. Nous passons aux problèmes analogues relatifs aux solutions de l'équation (1) déterminées dans le quart Q défini par les inégalités $x \geq 0$, $t \geq 0$. Soit $h(t)$ une fonction continue et bornée inférieurement par un nombre

positif pour $t \geq 0$. Posons

$$l[u] = u'_x(0, t) - h(t)u(0, t).$$

Nous allons faire l'usage d'un théorème qui constitue un cas particulier de celui du travail [4], n-ro 6.

Soit $u(x, t)$ une fonction continue et de classe E_2 ⁽⁵⁾ dans le quart Q , de classe C^2 à l'intérieur de Q , admettant la dérivée u'_x continue pour $x \geq 0, t > 0$. Si l'on a $\mathfrak{L}[u] \leq 0$ ($\mathfrak{L}[u] \geq 0$) à l'intérieur de Q , $l[u] \leq 0$ (resp. $l[u] \geq 0$) pour $t > 0$ et $u(x, 0) \geq -M$ (resp. $u(x, 0) \leq M$) pour $x \geq 0$, où M est un nombre non négatif, on a $u(x, t) \geq -M$ (resp. $u(x, t) \leq M$) pour $(x, t) \in Q$.

7. Le théorème qui va suivre est analogue au théorème III du travail [2] et en tenant compte du théorème du n-ro 6 du présent travail, on le démontre de même que ce théorème.

THÉORÈME 4. - On suppose l'existence d'une fonction $V(x, t)$ continue et de classe E_2 dans Q , de classe C^2 à l'intérieur de Q , admettant la dérivée V'_x continue pour $x \geq 0, t > 0$ et à l'origine et telle que l'on ait 1° $V(x, t) > 0$ dans Q , la borne inférieure de $V(x, 0)$ pour $x \geq 0$ étant positive; 2° $\mathfrak{L}[V] \leq 0$ à l'intérieur de Q ; 3° $l[V] < 0$ pour $t \geq 0$; 4° $\lim_{t \rightarrow \infty} V(x, t) = 0$ uniformément pour $x \geq 0$ (ou presque uniformément pour $x > 0$) ⁽⁶⁾. Soit $u(x, t)$ une solution de l'équation (I) continue et de classe E_2 dans Q , admettant la dérivée u'_x continue pour $x \geq 0, t > 0$ et à l'origine, de classe C^2 à l'intérieur de Q , telle que la fonction $\varphi(x) = u(x, 0)$ soit bornée pour $x \geq 0$ et que l'on ait $\lim_{t \rightarrow \infty} l[u] = 0$.

On a $\lim_{t \rightarrow \infty} u(x, t) = 0$ uniformément par rapport à x pour $x \geq 0$ (resp. presque uniformément pour $x > 0$).

Dans certains cas particuliers (analogues à ceux considérés dans le travail [2], n-ro 4) on peut déterminer effectivement la fonction $V(x, t)$, satisfaisant aux hypothèses du théorème 4:

1° si l'on a $c(x, t) \leq -c_0 < 0$ à l'intérieur de Q , où c_0 est un nombre constant, on pose $V(x, t) = e^{-\lambda t}$, où λ est un nombre positif, inférieur à c_0 ;

2° si l'on a $a(x, t) = 1$, $b(x, t) \equiv 0$, $c(x, t) \leq 0$ à l'intérieur de Q et $h(t) \geq h_0 > 0$ pour $t > 0$ où h_0 est un nombre constant, on pose

$$V(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{t}} \exp \left[-\frac{(x+\alpha)^2}{4t} \right] + h_0 \int_0^{\frac{x+\alpha}{2\sqrt{t}}} e^{-s^2} ds,$$

α étant un nombre positif arbitraire.

(5) Une fonction $F(x, t)$ est dite de classe E_2 dans un domaine non borné dans la direction de l'axe des x , s'il existe deux nombres non négatifs M et K tels que l'on ait dans ce domaine l'inégalité

$$|F(x, t)| \leq M e^{Kx^2}.$$

(6) C'est à dire, uniformément dans tout sous-ensemble fermé et borné de la demi-droite $x > 0$.

8. Quant à l'allure asymptotique d'une solution du second problème de Fourier relatif au quart Q il en est de même que dans le cas de la demi-bande Σ (voir n-ro 5). Par exemple la fonction

$$u(x, t) = J_0(x, t) \quad \text{pour } x \geq 0, t \geq 0,$$

$J_0(x, t)$ étant le potentiel de chaleur défini par la formule (22), où la fonction $\psi(t)$ est continue pour $t \geq 0$, s'annulant pour $t = 0$ et satisfaisant à la condition (21), constitue une solution de l'équation de la chaleur (23) à l'intérieur de Q , satisfaisant à la condition $\lim_{t \rightarrow \infty} u'_x(0, t) = 0$ et tend vers l'infini lorsque $t \rightarrow \infty$.

TRAVAUX CITÉS.

- [1] M. KRZYŻAŃSKI, *Sur l'allure asymptotique des solutions de l'équation du type parabolique*, « Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences », cl. II, vol. IV, N° 5, 247-251 (1956).
- [2] M. KRZYŻAŃSKI, *Recherches concernant l'allure asymptotique des solutions de l'équation du type parabolique lorsque la variable du temps tend vers l'infini*, « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei » (Classe di Scienze fis., mat. e nat.) ser. VIII, vol. 8, fascicoli 1-2, 28-32 (1957).
- [3] M. KRZYŻAŃSKI, *Sur l'allure asymptotique des potentiels de chaleur et de l'intégrale de Fourier-Poisson*, « Annales Polonici Mathematici », III₂, 288-299 (1957).
- [4] M. KRZYŻAŃSKI, *Sur l'unicité des solutions des second et troisième problèmes de Fourier relatifs à l'équation linéaire normale du type parabolique*, « Annales Polonici Mathematici », VII₂, 201-208 (1959).
- [5] R. NARASIMHAN, *On the asymptotic stability of solutions of parabolic differential equations*, « Journal of Rational Mechanics and Analysis », 3, 303-313 (1954).
- [6] M. PICONE, *Nuove formole di maggiorazione per gli integrali delle equazioni a derivate parziali del second'ordine ellittico-paraboliche*, « Rendiconti della R. Accademia Nazionale dei Lincei » ser. 10, VIII (1938).
- [7] P. ZERAGHIA, *Etude de l'allure d'une solution de l'équation de la chaleur pour des grandes valeurs du temps* (eu russe), « Trudy Tbiliskogo Universitieta », 60, 19-34 (1956).
- [8] A. FRIEDMAN, « Journal of Mathematics and Mechanics », 8, N° 1, 57-76, N° 2, 161-183, N° 3, 387-392 (1959).

Geometria. — *Una nuova classe di quasicorpi.* Nota di GIANFRANCO PANELLA, presentata (*) dal Socio E. BOMPIANI.

In questa Nota determino una nuova classe di quasicorpi, non associativi e non distributivi, che hanno dimensione due sopra il loro nucleo e posseggono un centro contenuto propriamente nel nucleo. Tra i quasicorpi della classe figura il quasicorpo U , introdotto da Marshall Hall ([2] ⁽¹⁾, Appendice II) avente ordine nove e per il quale l'elemento opposto dell'unità non appartiene al centro: la nuova classe di quasicorpi si può pensare, quindi, come una sua generalizzazione e vuole, semplicemente, contribuire ad accrescere la conoscenza degli esempi di quasicorpi nella speranza che, attraverso essi, si riesca a trovare la via più adatta per la completa classificazione dei quasicorpi stessi (almeno per quelli di ordine finito) ⁽²⁾.

Un quasicorpo $Q(F, b, c)$ che appartiene alla nuova classe da me determinata, si ottiene, a partire da un campo F non isomorfo al campo di Galois di ordine due e da due elementi b e c del campo F scelti in modo che il polinomio $x^2 - bx - c$ sia irriducibile su F ⁽³⁾, secondo la seguente definizione:

(1) gli elementi di $Q(F, b, c)$ sono le coppie ordinate (x_1, x_2) di elementi di F , risultando $(x_1, x_2) = (z_1, z_2)$ se, e solamente se, $x_1 = z_1$ e $x_2 = z_2$;

(2) la somma di due elementi di $Q(F, b, c)$ è definita da

$$(x_1, x_2) + (z_1, z_2) = (x_1 + z_1, x_2 + z_2);$$

(3) posto $(y_1, y_2) = (x_1, x_2)(a_1, a_2)$ [$(x_1, x_2), (a_1, a_2) \in Q(F, b, c)$]; la scrittura successiva di due elementi di $Q(F, b, c)$ sta ad indicare il loro prodotto] deve risultare

$$(I) \quad \begin{cases} y_1 = a_2 c^{-1} x_2 \\ y_2 = a_2 x_1 - b c^{-1} a_2 x_2 \end{cases}$$

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) I numeri tra [] rinviano alla bibliografia in fine.

(2) L'opportunità della determinazione di tutti i quasicorpi finiti è stata più volte posta in evidenza da LUCIO LOMBARDO RADICE (cfr., ad esempio, [4]); il problema da me risolto in questa Nota, (e la sua soluzione era da me conosciuta già da tempo), è posto nel Programma (dattiloscritto) del Seminario di Algebra e Geometria dell'Università di Palermo (anno accademico 1959-60) ove, a p. 3, si legge testualmente: « Problema IV: vedere se è possibile generalizzare, per un ordine p^2 qualunque, un certo esempio isolato di quasicorpo non associativo (non di Hall) dato, per $p^2 = 9$, da Hall nel 1943 ». Si noti che il quasicorpo è detto « non di Hall », pur essendo stato introdotto da M. Hall, perché il nome di quasicorpi di Hall è riservato a una classe di quasicorpi, dovuta a Marshall Hall, che non comprende quello in discussione.

(3) Il campo F , quindi, deve essere fissato in modo che un tale polinomio esista.

oppure

$$(II) \quad \begin{cases} y_1 = a_1 x_1 - (ba_1 + a_2 - b) c^{-1} x_2 \\ y_2 = a_2 x_1 - (a_2^2 + ba_1 a_2 - ba_2 - c) c^{-1} a_1^{-1} x_2 \end{cases}$$

valendo le (I) oppure le (II) a seconda che $a_1 = 0$ oppure $a_1 \neq 0$ ⁽⁴⁾.

Per provare che la definizione precedente determina un quasicorpo $Q(F, b, c)$ dimostrerò che, pensate x_1, x_2, y_1, y_2 come coordinate proiettive dello $S_3(F)$ lineare sopra il campo F , le rette che si ottengono dalle (I) o dalle (II) fissando i parametri a_1 e a_2 comunque in F , sono contenute in una congruenza dello $S_3(F)$, congruenza che è esaurita da esse e dalla retta $x_1 = x_2 = 0$.

Dimostrato ciò, farò vedere che nel piano di traslazione associato a quella congruenza esiste un riferimento affine che genera un quasicorpo i cui elementi sono le coppie ordinate (x_1, x_2) di elementi estratti dal campo F e nel quale le regole di somma e di moltiplicazione sono definite mediante le (2) e le (3).

Successivamente preciserò in che senso va intesa la frase « il quasicorpo $Q(F, b, c)$ generalizza il quasicorpo di ordine nove per il quale l'elemento opposto dell'unità non appartiene al centro ».

1. Seguendo lo schema tracciato nell'introduzione, considero lo spazio lineare $S_3(F)$ tridimensionale sopra il campo F e rappresento le coppie ordinate $[(x_1, x_2), (y_1, y_2)]$ di elementi dell'insieme $Q(F, b, c)$, esclusa la coppia $[0, 0], (0, 0)$, sopra lo $S_3(F)$ mediante l'associazione $[(x_1, x_2), (y_1, y_2)] \rightarrow \rightarrow (x'_1 = x_1, x'_2 = x_2, x'_3 = y_1, x'_4 = y_2)$ ove (x'_1, x'_2, x'_3, x'_4) sono coordinate proiettive di punto dello $S_3(F)$ rispetto a un riferimento proiettivo fissato ⁽⁵⁾. Comunque si scelgano gli elementi a_1 e a_2 di F , le relazioni (I) o (II) definiscono in $S_3(F)$ una retta; al variare di a_1 e a_2 in F si ottiene, così, un insieme di rette di $S_3(F)$ che dirò, per abbreviare, l'insieme delle rette (I) e (II). Ciò premesso, stabilisco la seguente

PROPOSIZIONE I: *L'insieme costituito dalle rette (I), dalle rette (II), dalla retta $x_1 = x_2 = 0$ è una congruenza di rette dello $S_3(F)$.*

Ricordato che una congruenza di rette è un insieme di rette dello $S_3(F)$ tale che per ogni punto dello $S_3(F)$ passa una e una sola retta dell'insieme, si perviene al risultato voluto osservando che:

una retta dell'insieme (I) è rappresentata, in $S_3(F)$, da equazioni del tipo $y_1 - a_2 c^{-1} x_2 = y_2 - a_2 (x_1 - b c^{-1} x_2) = 0$, e descrive l'insieme delle rette (I) al variare del parametro a_2 comunque in F ;

una retta dell'insieme (II) è rappresentata, in $S_3(F)$, da equazioni del tipo $y_1 - a_1 (x_1 - b c^{-1} x_2) - (b - a_2) c^{-1} x_2 = y_2 - a_2 (x_1 - b c^{-1} x_2) +$

(4) Nel caso particolare in cui F è isomorfo al campo reale, $b = 0$ e $c = -1$ il quasicorpo $Q(F, b, c)$ è determinato, con procedimento diverso da quello da me usato, nella tesi di laurea della signorina Maria Luisa Grattarola.

(5) Per le questioni inerenti gli spazi lineari sopra un campo e per le relative proprietà si fa uso della terminologia adottata in [8].

$+ (a_2^2 - ba_2 - c) a_1^{-1} c^{-1} x_2 = 0$, e descrive l'insieme delle rette (II) al variare dei parametri a_1, a_2 in F sotto la condizione $a_1 \neq 0$. Infatti, osservato ciò, è immediato che l'omografia di $S_3(F)$ di equazioni $x'_1 = x_1 - bc^{-1}x_2, x'_2 = c^{-1}x_2, y'_1 = y_2, y'_2 = y_1$, trasforma l'insieme costituito dalle rette (I), dalle rette (II) e dalla retta $x_1 = x_2 = 0$ nell'insieme delle rette introdotto in [6] (p. 173) e ivi indicato come insieme delle rette $\alpha), \alpha')$ e $\beta)$: ma in [6] è stabilito che le rette $\alpha), \alpha')$ e $\beta)$, poiché il polinomio $x^2 - bx - c$ è irriducibile su F , sono tutte e sole le rette di una congruenza di $S_3(F)$ e, quindi, la proposizione enunciata discende dall'osservare che la nozione di congruenza è invariante per omografie.

Stabilito che l'insieme delle rette (I), delle rette (II) e della retta $x_1 = x_2 = 0$ costituisce una congruenza $C(F, b, c)$ di rette dello $S_3(F)$, si può ottenere il piano di traslazione $P(F, b, c)$ associato a tale congruenza considerando lo $S_3(F)$ come spazio improprio dello spazio lineare affine $S_4(F)$ a quattro dimensioni sopra il campo F ; i punti di $P(F, b, c)$ sono rappresentati dai punti (propri) dello $S_4(F)$ e le rette da quei piani (propri) dello $S_4(F)$ la cui giacitura è definita da una retta di $C(F, b, c)$. La dimostrazione che l'insieme $Q(F, b, c)$, definito nell'introduzione alla presente Nota mediante la condizione (1), costituisce, quando si opera su di esso mediante le condizioni (2) e (3), un quasicorpo, è corollario della seguente

PROPOSIZIONE II: *Considerate le relazioni $y_1 - a_1 x_1 - l_1(a_1, a_2)x_2 = y_2 - a_2 x_1 - l_2(a_1, a_2)x_2 = 0$, ove $l_1(a_1, a_2)$ e $l_2(a_1, a_2)$ sono funzioni univoche definite sulle coppie a_1, a_2 di elementi di un campo F e aventi come codominio il campo F , e pensate tali relazioni come rappresentanti, per ogni coppia a_1, a_2 di elementi scelti in F , una retta dello $S_3(F)$, lineare sopra il campo F , descritto dal punto (x_1, x_2, y_1, y_2) :*

se al variare di a_1 e a_2 comunque in F le rette che così si ottengono appartengono a una congruenza di rette $C(F)$ dello $S_3(F)$, congruenza che è esaurita da esse e dalla retta $x_1 = x_2 = 0$;

se a tale congruenza appartiene la retta $y_1 = y_2 = 0$ [il che equivale a $l_1(0, 0) = l_2(0, 0) = 0$] e la retta $y_1 - x_1 = y_2 - x_2 = 0$ [il che equivale a $l_1(1, 0) = 0, l_2(1, 0) = 1$],

allora l'insieme che ha per elementi le coppie ordinate (z_1, z_2) di elementi estratti da F , sulle quali si operi mediante le seguenti regole di

$$\text{somma } (a_1, a_2) + (b_1, b_2) = (a_1 + b_1, a_2 + b_2)$$

$$\text{e prodotto } (b_1, b_2)(a_1, a_2) = (a_1 b_1 + l_1(a_1, a_2) b_2, a_2 b_1 + l_2(a_1, a_2) b_2)$$

costituisce, rispetto alle operazioni così introdotte in esso, un quasicorpo.

Per dimostrare la proposizione II si associ alla congruenza $C(F)$ il piano di traslazione S ad essa spettante, immaginando lo $S_3(F)$ di appartenenza di $C(F)$ come spazio improprio dello $S_4(F)$ lineare affine sopra il campo F . Fissato in S il riferimento affine nel quale l'asse y , l'asse x e la retta unità coincidono, rispettivamente, con le rette di S rappresentate dai piani $x_1 = x_2 = 0, y_1 = y_2 = 0$ e $y_1 - x_1 = y_2 - x_2 = 0$ di $S_4(F)$, risultando il punto unità

coincidente con il punto $(1, 0, 1, 0)$ di $S_4(F)$, si genera, in relazione a tale riferimento [7]⁽⁶⁾, una struttura algebrica di somma e prodotto tra i punti $(0, 0, y_1, y_2)$ dell'asse y , rispetto alla quale essi costituiscono un quasicorpo. Semplici calcoli mostrano che tale struttura, che opera sulle coppie ordinate di elementi di F , è definita secondo quanto è stato enunciato nella proposizione II.

La proposizione II implica che l'insieme $Q(F, b, c)$, sul quale si operi mediante le regole (2) e (3) date nell'introduzione, è un quasicorpo. Infatti, è già stato provato che l'insieme costituito dalle rette (I), dalle rette (II) e dalla retta $x_1 = x_2 = 0$ costituisce una congruenza $C(F, b, c)$ di rette dello $S_3(F)$ lineare sopra il campo F (proposizione I); per le rette (I) risulta $l_1(0, a_2) = a_2 c^{-1}$, $l_2(0, a_2) = -bc^{-1}a_2$ e per le rette (II) è $l_1(a_1, a_2) = -(ba_1 + a_2 - b)c^{-1}$, $l_2(a_1, a_2) = -(a_2^2 + ba_1a_2 - ba_2 - c)c^{-1}a_1^{-1}$; si ha, perciò, $l_1(0, c) = l_2(0, 0) = l_1(1, 0) = 0$ e $l_2(1, 0) = 1$.

2. Mi occupo, ancora, del confronto tra i quasicorpi $Q(F, b, c)$ e i quasicorpi di Marshall Hall ([2], Appendice II; [5]) per stabilire che $Q(F, b, c)$ non è isomorfo, se non nel caso in cui F abbia ordine tre e sia $b = 0$, a un quasicorpo di Hall. Perciò osservo che da [6] (lemma II, p. 172) e da ciò che è detto nella dimostrazione della proposizione II nel numero 1 di questa Nota, segue che la totalità degli elementi $(a_1, 0)$ di $Q(F, b, c)$, ottenuta variando a_1 comunque in F , costituisce un sottocampo $Q(F)$ di $Q(F, b, c)$, sottocampo che è isomorfo al campo F [la dimostrazione di ciò si può ottenere immediatamente anche in modo diretto, sfruttando le definizioni (2) e (3)]. Considerati gli elementi $(a_1, 0)$ e $(0, x_2)$ di $Q(F, b, c)$ ($a_1 x_2 \neq 0$), risulta

$$(0, x_2)(a_1, 0) = (bc^{-1}(1 - a_1)x_2, a_1^{-1}x_2) \quad , \quad (a_1, 0)(0, x_2) = (0, a_1x_2).$$

È $(a_1, 0)(0, x_2) = (0, x_2)(a_1, 0)$, comunque si scelga x_2 in F , se, e solamente se (si ricordi che F si è supposto non isomorfo al campo di Galois di ordine due), $a_1 = 1$ oppure $b = 0$ e $a_1 = +1, -1$. La condizione precedente risulterà soddisfatta per ogni a_1 di F se, e solamente se, $b = 0$ e F è isomorfo al campo di Galois di ordine tre $GF(3)$: in tal caso, e solamente in tal caso, risulta anche identicamente $(a_1, 0)(x_1, x_2) = (x_1, x_2)(a_1, 0)$ in $Q(F, b, c)$ e il sottocampo $Q[GF(3)]$ è il centro di $Q[GF(3), 0, -1]$.

Stabilito ciò, si tenga presente che la dimostrazione della proposizione I ci permette di affermare che la congruenza $C(F, b, c)$, avente per elementi le rette (I), le rette (II) e la retta $x_1 = x_2 = 0$ di $S_3(F)$, è proiettivamente equivalente alla congruenza di rette dello $S_3(F)$ associata al quasicorpo di

(6) Detti a, b due punti dell'asse y , la scrittura $(a, b, 0) = ab$ indica, in questa trattazione, l'ordinata del punto di ascissa a sulla retta di S che forma fascio con le rette x e y e che ha coefficiente angolare b ; adotto, cioè, per la definizione di prodotto di due punti dell'asse y rispetto al riferimento fissato, l'originale notazione introdotta da M. HALL [2]: in [7] la definizione di ab equivale alla definizione di ba nel significato originale. I risultati stabiliti in [7] si trasportano però, con semplici accorgimenti, al nostro caso.

Hall $J(F, b, c)$ ([6], p. 173): poiché, come corollario della proposizione II, si è stabilito che la congruenza di rette $C(F, b, c)$ individua, nello $S_4(F)$ lineare affine sopra il campo F , un piano di traslazione isomorfo al piano di traslazione sopra il quasicorpo $Q(F, b, c)$, si può affermare che i quasicorpi $Q(F, b, c)$ e $J(F, b, c)$ sono geometricamente isomorfi e che, quindi, il quasicorpo $Q(F, b, c)$ si ottiene dal piano di Marshall Hall $S(F, b, c)$ di traslazione sopra il quasicorpo $J(F, b, c)$, mediante un opportuno cambiamento di riferimento. Risulta, però, che

un quasicorpo $Q(F, b, c)$, se F non ha ordine tre e se b non è nullo, non è isomorfo a un quasicorpo di Marshall Hall. Infatti, se il quasicorpo $Q(F, b, c)$ fosse isomorfo al quasicorpo di Marshall Hall $J(F', b', c')$, i campi F ed F' dovrebbero essere isomorfi poiché essi costituiscono il nucleo, nel senso di André [1] (cfr. anche [7], pp. 202-207), dei quasicorpi $Q(F, b, c)$ e $J(F', b', c')$ rispettivamente. Al sottocampo $Q(F)$ di $Q(F, b, c)$ corrisponderebbe, in un isomorfismo tra $Q(F, b, c)$ e $J(F', b', c')$, un sottocampo $J(F')$, di $J(F', b', c')$, isomorfo al campo F' : in [6] (p. 177) è stabilito che $J(F')$ deve essere costituito da elementi del tipo $(x_i, 0)$ ($x_i \in F'$) di $J(F', b', c')$ i quali risultano tutti permutabili con ogni elemento di $J(F', b', c')$ (per definizione di quasicorpo di Marshall Hall). Si perviene, così, ad un assurdo, ricordando che ogni elemento di $Q(F)$ è permutabile con ogni elemento di $Q(F, b, c)$ se, e solamente se, è $b = 0$ e F ha ordine tre.

Posso, ormai, precisare il significato della frase « I quasicorpi $Q(F, b, c)$ generalizzano l'esempio del quasicorpo U di ordine nove, dato da Marshall Hall, per il quale l'elemento -1 non appartiene al centro ». Ciò va inteso nel senso che:

se F è isomorfo al campo di Galois di ordine tre e $b \neq 0$, allora $Q(F, 1, 1)$ e $Q(F, -1, 1)$ sono isomorfi al quasicorpo U , essendo U l'unico [3] quasicorpo di ordine nove non isomorfo a uno dei quasicorpi $J(F, 0, -1)$, $J(F, 1, 1)$, $J(F, -1, 1)$ o al campo di Galois di ordine nove;

se F ha ordine maggiore di tre, un quasicorpo $Q(F, b, c)$ ha il centro che si riduce agli elementi $0, 1$ se $b \neq 0$ o agli elementi $0, 1, -1$ se $b = 0$ e, quindi, tale centro è sempre contenuto (propriamente) in un sottocampo di $Q(F, b, c)$ isomorfo al campo F ;

il piano di traslazione $P(F, b, c)$ spettante al quasicorpo $Q(F, b, c)$ è isomorfo al piano di traslazione $S(F, b, c)$ spettante al quasicorpo di Hall $J(F, b, c)$, ma $Q(F, b, c)$ non è isomorfo a un quasicorpo di Marshall Hall.

Termino con l'osservare che un quasicorpo $Q(F, b, c)$ non è un quasicorpo associativo, se non risulta $b = 0$ e F non ha ordine tre, per quanto è stabilito in [6] (p. 176); si verifica facilmente che il quasicorpo $Q(F, b, c)$ non è distributivo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] J. ANDRÉ; *Über nicht-Desarguessche Ebenen mit transitiver Translationsgruppe*, «Math. Z.», 60, 156-186 (1954).
- [2] M. HALL, *Projective planes*, «Trans. Amer. Math. Soc.», 54, 229-277 (1943).

- [3] L. LOMBARDO-RADICE, *Classificazione delle Q-configurazioni in $S_{2,3}^*$ — $\omega(0,0)$ e costruzione geometrica dei quasicorpi di ordine nove*, «Le Matematiche» 12, 59-73 (1957).
- [4] L. LOMBARDO-RADICE, *Quelques résultats nouveaux et quelques problèmes ouverts dans la théorie des quasicorps*, Faculté des Sciences de Paris — Séminaire P. Dubreil, M. L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot (*Algèbre et Théorie des nombres*) (1957-58).
- [5] G. PANELLA, *Un insieme di piani di traslazione isomorfi*, Reticoli e Geometrie proiettive (Convegno Internazionale Palermo-Messina 1957) Cremonese, Roma (1958) 109-119.
- [6] G. PANELLA, *Isomorfismo tra piani di traslazione di Marshall Hall*, «Ann. Mat. pura ed appl.», IV, 47, 169-180 (1959).
- [7] G. PICKERT, *Projektive Ebenen*, Springer, Berlin (1955).
- [8] B. SEGRE, *Lezioni di Geometria moderna*, vol. I, Zanichelli, Bologna (1948).

Astronomia. — *Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 13-14 maggio 1957.* Nota di MARIA TORELLI, presentata (*) dal Corrisp. M. CIMINO.

La presente ricerca si ricollega a un programma in corso presso l'Osservatorio di Monte Mario per lo studio della luminescenza del suolo lunare durante la fase di penombra delle eclissi di luna. Fa parte di tale programma una serie di osservazioni ottenute all'astrografo Petzval (ap. 165 mm, focale 790 mm) in occasione di varie eclissi lunari a iniziare da quella del 29 gennaio 1953 ^{(1) (2) (3)}.

A riprova dei risultati ottenuti nell'ambito di questa serie di osservazioni, le eclissi di luna del 18-19 gennaio 1954 ⁽⁴⁾ e quella del 13-14 maggio 1957 sono state anche seguite e fotografate all'equatoriale Steinheil (ap. 390 mm, focale 5,25 m). In questa Nota ci occupiamo appunto dell'eclisse del 1957 osservata allo Steinheil, riservandoci di ritornare sullo stesso argomento dopo aver elaborato anche le fotografie effettuate all'Astrografo Petzval.

Allo scopo di rendere omogenei i risultati della presente ricerca con quelli ricavati precedentemente, ci si è attenuti, sia per la parte osservativa, sia per la riduzione e la discussione ai criteri sempre adottati. Anche in questo caso è stata scelta la zona spettrale nel rosso, — con un massimo intorno a $\lambda = 6300 \text{ \AA}$ —, adoperando un filtro Wratten A e lastre Ferrania fine-pancro antialo. Le densità delle lastre sono state misurate visualmente con un microfotometro di Fabry e Buisson.

La discussione, come per i lavori precedenti, è basata sulla teoria del Link delle eclissi di luna ^{(5) (6)}. In essa la diminuzione di luminosità della

(*) Nella seduta del 12 dicembre 1959.

(1) M. CIMINO-T. FORTINI, *Fotometria fotografica dell'eclisse totale di luna del 29 gennaio 1953 e la luminescenza del suolo lunare per la radiazione ultravioletta solare* («Rendic. Accad. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XIV).

(2) TERESA FORTINI, *Fotometria fotografica dell'eclisse totale di luna del 18-19 gennaio 1954 in relazione alla luminescenza del suolo lunare* («Rendic. Accad. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XVII).

(3) T. FORTINI, *Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 15-16 luglio 1954 e luminescenza del suolo lunare* («Rendic. Accad. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 1).

(4) M. CIMINO-T. FORTINI-M. A. GIANNUZZI, *Contributo al problema della luminescenza del suolo lunare per la radiazione ultravioletta solare nell'eclisse totale di luna del 18-19 gennaio 1954* («Rendic. Accad. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 2).

(5) F. LINK, *Théorie photométrique des éclipses de lune* («Bull. Astr.», 8, pp. 77-108 (1933)).

(6) F. LINK, *Théorie photométrique de la penombre pendant les éclipses de lune* («Jon. Soc. Math. Phys. théque», 72, p. 65 (1947)).

superficie lunare nella penombra viene calcolata, per le varie lunghezze di onda, mediante l'applicazione della teoria delle variabili ad eclisse, tenendo conto della variazione di brillanza sul disco solare. Sono trascurati invece, in una prima approssimazione, gli effetti prodotti dall'atmosfera terrestre che, come è stato in seguito dimostrato dal Link stesso ⁽⁷⁾, hanno influenza soltanto nelle immediate vicinanze del bordo dell'ombra, a una distanza da questa inferiore a 2' circa. Poiché non è possibile distinguere sulle nostre lastre punti situati entro tale distanza, è stato per noi sufficiente applicare la teoria semplificata.

La luna fu fotografata dai dottori G. Caprioli e G. C. Gialanella sia durante l'ingresso che nell'uscita della penombra.

TABELLA I.

Caratteristiche delle lastre studiate.

Numero della lastra	Ora T.M.E.C.	Durata del- l'esposizione	Numero della lastra	Ora T.M.E.C.	Durata del- l'esposizione
28	24 ^h 14 ^m	6 ^s	39	1 ^h 40 ^m	1 ^s /3
29	21	»	40	50	»
30	30	»	41	2 00	»
31	37	3	42	10	»
32	39	6	43	20	»
34	54	2	44	22	»
35	1 03	»	46	29	»
37	20	1/3	47	30	»
38	32	2/3	48	32	»

A causa però delle cattive condizioni atmosferiche verificatesi all'inizio della serata, tutte le osservazioni riguardanti la prima fase sono state giudicate assai povere. Tuttavia esse sono state ridotte e discusse; data però la poca attendibilità dei risultati ottenuti, si è ritenuto superfluo di pubblicarli in questa Nota. Veramente buone si possono giudicare invece le pose eseguite nella fase di uscita e buone anche le lastre di confronto, ottenute alla fine dell'eclisse. I tempi di osservazione e la durata delle pose relative a questa seconda fase sono elencati nella Tabella I.

(7) F. LINK, *Densité de la penombre pendant les eclipses de lune* («B.A.C.», 8, p. 169 (1957)).

RIDUZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI. - Le zone lunari prese in considerazione sono indicate nella fig. 1; molte di esse, come quelle segnate con i numeri 8-9-17-19-20-22, corrispondono a punti già osservati

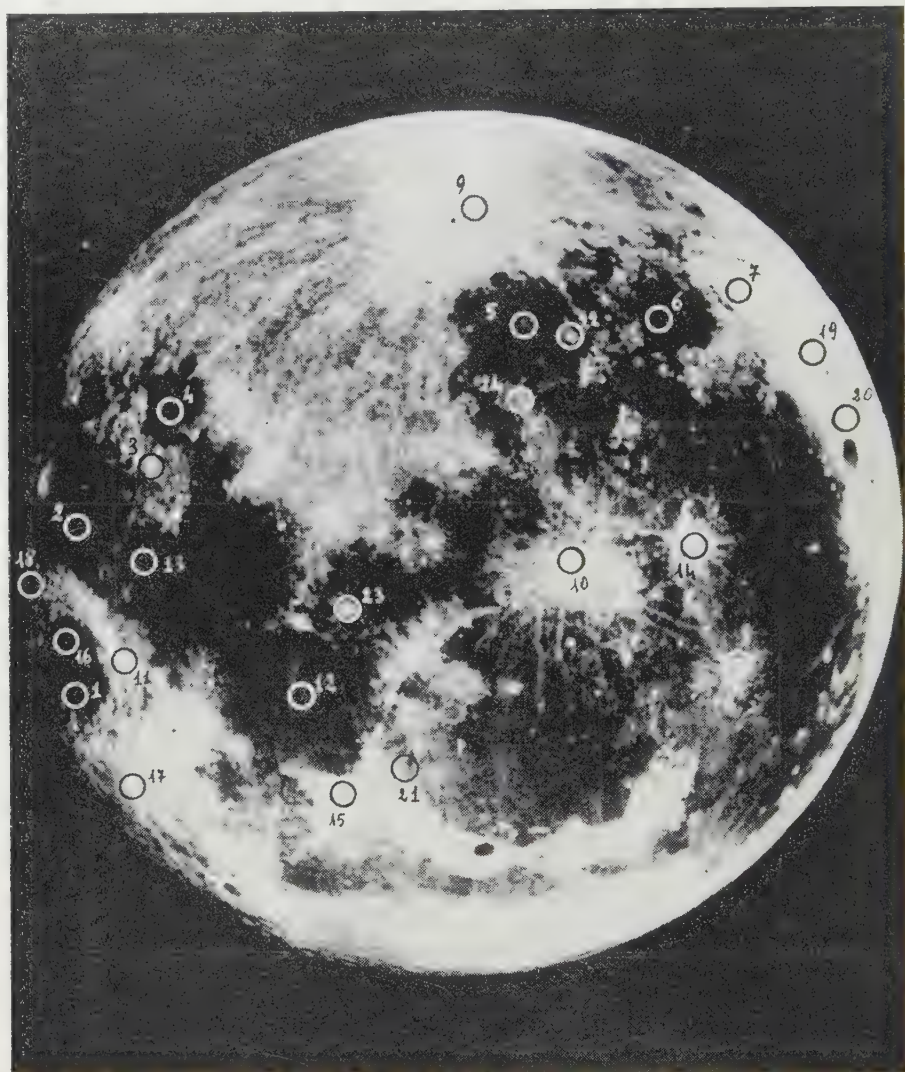


Fig. 1. - Zone lunari osservate fotometricamente.

in occasione di precedenti eclissi, altre sono state misurate perché sospette di luminescenza, come i punti 4-5-16-22-24 segnalati dal prof. Dubois⁽⁸⁾, per i quali la banda di luminescenza si estenderebbe anche nella regione

(8) Il prof. Dubois, dell'Osservatorio di Bordeaux, ci ha gentilmente comunicato parte dei risultati di una sua ricerca, ancora inedita, sul problema della luminescenza del suolo lunare.

spetttrale da noi considerata. È stato anche incluso il punto 1, nel *Mare Crisium*, per il quale in occasione di questa stessa eclisse è stato già trovato con misure fotoelettriche un eccesso di luminescenza dai proff. Cimino e Fresa ⁽⁹⁾.

Per la riduzione è stato impiegato un metodo differenziale descritto nelle Note precedenti, scegliendo in questo caso come zona di riferimento il punto 8 che è stato il primo ad uscire dalla zona di penombra. Ottenute,

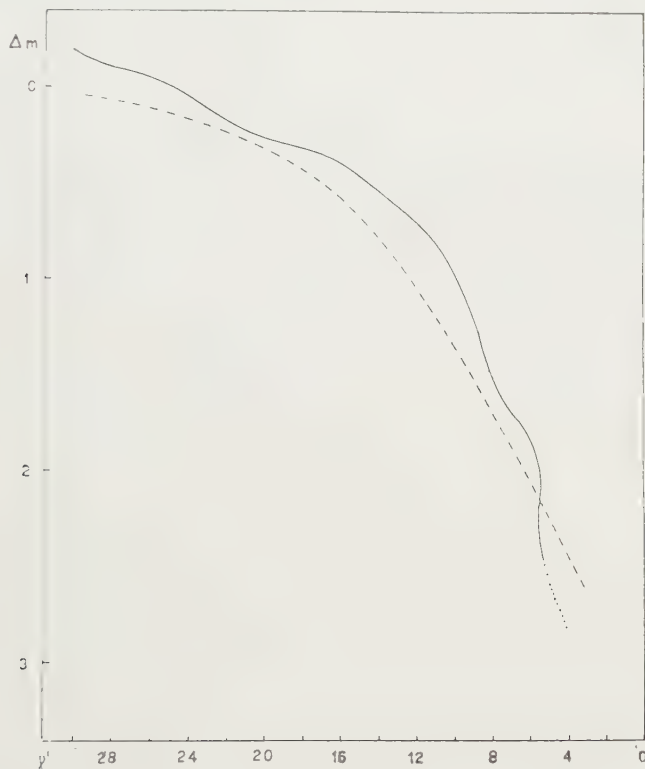


Fig. 2. — Densità della penombra per $\lambda = 3600 \text{ \AA}$ in funzione della distanza γ' (in primi d'arco) dal bordo dell'ombra.

— — — — — curva media osservata;
- - - - - curva teorica.

con le lastre scattate fuori eclisse, le differenze di luminosità Δm (esprese in grandezze stellari) di tutti i punti prescelti rispetto al punto di riferimento 8, si sono potute misurare, sulle lastre in cui tale punto non era ancora eclissato, le variazioni dei Δm degli altri punti ancora in penombra, alle loro rispettive distanze dal bordo dell'ombra. Costruito, *dalla media delle variazioni dei Δm* , il primo tratto di curva di densità della penombra, si è potuta correggere la luminosità del punto 8 nella zona di penombra relativa a questo tratto di curva e ricavare quindi le variazioni dei Δm degli altri

(9) M. CIMINO-A. FRESA, *Fotometria fotoelettrica dell'eclisse totale di luna del 18-19 gennaio 1954* (« Rendic. Accad. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXV, fasc. 1-2).

punti a distanze più prossime al bordo dell'ombra. Applicando successivamente tale procedimento si è ottenuta l'intera curva della densità della penombra.

Essa è riportata nella fig. 2, e posta a confronto con quella calcolata per mezzo della *teoria semplificata di Link*.

I valori medi della densità della penombra in funzione della distanza dal bordo dell'ombra ricavati da tale figura sono riportati nella Tabella II, insieme con gli scarti $\Delta m_o - \Delta m_c$ tra questi valori e quelli corrispondenti ricavati dalla curva teorica di Link.

TABELLA II.

Densità della penombra in funzione di γ' .

γ'	Δm_o	$\Delta m_o - \Delta m_c$	γ'	Δm_o	$\Delta m_o - \Delta m_c$
4	2,85	0,41	16	0,40	— 0,19
5	2,60	0,32	17	0,35	— 0,16
6	1,88	— 0,20	18	0,31	— 0,12
7	1,69	— 0,22	19	0,29	— 0,08
8	1,51	— 0,23	20	0,26	— 0,06
9	1,23	— 0,35	21	0,23	— 0,04
10	0,97	— 0,44	22	0,18	— 0,04
11	0,79	— 0,46	23	0,11	— 0,07
12	0,71	— 0,38	24	0,04	— 0,11
13	0,62	— 0,32	25	— 0,01	— 0,13
14	0,54	— 0,26	26	— 0,05	— 0,15
15	0,47	— 0,22			

È evidente l'eccesso di luminosità, tranne in vicinanza dell'orlo dell'ombra, dove invece la curva ricavata dalle nostre osservazioni sembrerebbe più bassa di quella teorica.

Sebbene gli errori di osservazione e di riduzione possano risultare in questo genere di misure di una certa entità, (nel nostro caso, tranne alcuni punti, lo scarto delle singole misure dalla curva media osservata raggiunge un massimo di $\sim 0,3$ grandezze stellari), è abbastanza significativo il fatto che i vari punti singolarmente considerati, come può rilevarsi dalla Tabella III, abbiano rispetto alla curva teorica di Link un andamento ben determinato e siano distribuiti in modo che alcuni di essi presentino delle variazioni di luminosità in accordo soddisfacente con la teoria del Link, mentre altri si mantengano costantemente più luminosi.

TABELLA III.

Variazioni di luminosità Δm_0 dei singoli punti osservati in funzione della distanza γ' dal bordo dell'ombra e confronto con i valori previsti dalla teoria del Link (Δm_c).

γ'	Δm_0	$\Delta m_0 - \Delta m_c$	γ'	Δm_0	$\Delta m_0 - \Delta m_c$	γ'	Δm_0	$\Delta m_0 - \Delta m_c$	γ'	Δm_0	$\Delta m_0 - \Delta m_c$
1			2			3			4		
13,9	0,28	-0,53	13,1	0,63	-0,30	15,6	-0,46	-0,17	16,6	0,31	-0,23
22,9	0,12	-0,07	22,4	0,41	0,20	24,9	0,14	0,02	26,1	0,01	-0,09
5			6			7			9		
8,1	1,71	-0,01	4,9	2,87	0,58	6,6	1,84	-0,14	7,4	2,40	0,54
21,6	0,27	0,03	5,9	2,20	0,10	7,6	1,50	-0,31	20,9	0,26	-0,01
28,1	-0,15	-0,21	13,6	1,04	0,18	15,4	0,60	-0,04	27,4	0,07	0,00
			25,9	0,07	-0,04	28,9	-0,10	-0,14			
10			11			12			13		
2,9	2,13	-0,54	8,9	0,44	-1,19	7,4	1,77	-0,07	10,6	0,86	-0,45
3,9	1,86	-0,61	15,6	0,28	-0,35	19,4	0,20	-0,15	16,6	0,34	-0,20
11,1	0,80	-0,43	24,6	0,09	-0,04	25,1	-0,14	-0,26	25,9	0,10	-0,01
12,7	-0,09	-1,04									
19,9	0,06	-0,26									
14			15			16			17		
7,1	1,59	-0,30	5,9	1,18	-0,92	13,1	0,66	-0,27	8,1	0,94	-0,78
7,9	1,30	-0,45	18,1	-0,11	-0,54	22,1	0,13	-0,09	13,6	0,34	-0,52
15,4	0,29	-0,35	23,9	-0,23	-0,39				22,1	0,17	-0,05
19,4	-0,07	-0,42									
18			19			20			21		
10,1	0,76	-0,64	6,4	2,73	0,73	7,4	2,25	0,41	20,9	0,15	-0,12
18,9	0,36	-0,01	9,9	1,57	0,15	10,9	1,50	0,23	26,6	-0,12	-0,21
			11,1	1,31	0,08	11,9	1,25	0,14			
			18,6	0,67	0,28	19,6	0,40	0,06			
22			23			24					
23,4	-0,29	0,12	18,4	0,28	-0,13	22,6	0,21	0,01			
29,9	-0,20	-0,23	24,1	-0,03	-0,18	28,6	-0,14	0,19			

In complesso l'eclisse può considerarsi chiara e i punti 1-4-7-10-11-12-13-14-15-16-17-18-21-23, per i quali la curva della densità della penombra è stata disegnata a parte nella fig. 3, potrebbero indicare zone del suolo lunare in cui il fenomeno della luminescenza è piuttosto sensibile. Per quanto riguarda i punti segnalati dal prof. Dubois, tutti ad eccezione del 5, che dal Dubois stesso è ritenuto dubbio, mostrano una certa luminescenza, in particolare anche il punto 4, considerato anch'esso dubbio.

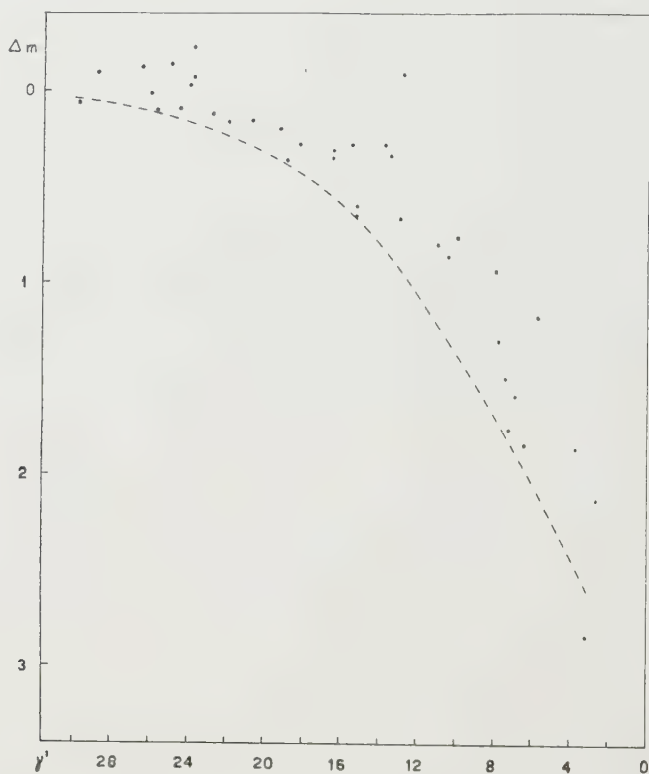


Fig. 3. - Densità della penombra ($\lambda = 3600 \text{ \AA}$) per zone lunari particolarmente luminose e confronto con la curva teorica di Link.

In accordo con le citate osservazioni di Napoli, effettuate fotoelettricamente nella regione spettrale intorno a $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ dai proff. Cimino e Fresa, in occasione della stessa eclisse, il punto 1, per quanto osservato a Roma solo da una distanza di $13,9'$ dal bordo dell'ombra, mostra un eccesso di luminosità. Tale eccesso sembrerebbe tuttavia maggiore nelle osservazioni di Roma, ma ciò, oltre che ad errori di osservazione, potrebbe anche attribuirsi alle differenti regioni spettrali cui si riferiscono le osservazioni di Roma e di Napoli.

Chimica fisica. — *Spettri elettronici delle azine: transizioni $n-\pi'$* ^(*). Nota di GIORGIO FAVINI e MASSIMO SIMONETTA, presentata^(**) dal Socio L. CAMBI.

L'interpretazione degli spettri elettronici delle azine è stata oggetto di numerose indagini in questi ultimi anni. I primi lavori in questo campo sono esclusivamente dedicati allo studio delle bande di assorbimento $\pi-\pi'$ mediante applicazione dei metodi di Pariser e Parr e di Pople^{(1) (2)}. Più recentemente l'interesse si è spostato verso le transizioni $n-\pi'$ ⁽³⁾, pure presenti in questi spettri.

Orgel⁽⁴⁾ ha suggerito un attacco del problema come una applicazione della teoria della perturbazione. Successivamente allo stesso problema è stato applicato il metodo LCAO MO nella sua forma standard⁽⁵⁾ o in forma modificata per tenere conto della repulsione tra gli elettroni⁽⁶⁾. Il metodo di Pariser e Parr è stato esteso da Anno e coll.⁽⁷⁾ in modo da tener conto degli elettroni in orbitali non leganti e applicato al calcolo dei livelli energetici del *p*-benzochinone⁽⁸⁾, della formaldeide⁽⁹⁾ e della pirazina⁽¹⁰⁾.

Un analogo calcolo è stato applicato allo studio delle transizioni $n-\pi'$ nella triazina simmetrica⁽¹¹⁾.

Nel presente lavoro si presentano i risultati ottenuti mediante l'applicazione del metodo di Pople, opportunamente modificato, alle seguenti molecole: piridina, piridazina e pirimidina.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) *a*) R. PARISER, R. G. PARR, « J. Chem. Phys. », **21**, 767 (1953); *b*) M. SIMONETTA, G. FAVINI, S. CARRÀ, V. PIERPAOLI, « Nuovo Cim. », **4**, 1369 (1956); *c*) L. PAOLONI, « Gazz. Chimica. It. », **87**, 313 (1957); *d*) M. J. S. DEWAR, L. PAOLONI, « Trans. Faraday Soc. », **53**, 261 (1957); *e*) M. SIMONETTA, G. FAVINI, V. PIERPAOLI, « Nuovo Cim. », **5**, 1814 (1957); *f*) G. FAVINI, S. CARRÀ, V. PIERPAOLI, S. POLEZZO, M. SIMONETTA, « Nuovo Cim. », **8**, 60 (1958).

(2) R. MCWEENEY, T. E. PEACOCK, « Proc. Phys. Soc. », **A 70**, 41 (1957); S. CARRÀ, E. GIANINETTI, M. SIMONETTA, questi « Rend. », **VIII**, **24**, 712 (1958).

(3) M. KASHA, « Disc. Faraday Soc. », **9**, 14 (1950).

(4) C. E. ORGEL, « J. Chem. Soc. », 121 (1955).

(5) M. ITO, R. SHIMADA, T. KURAISHI, W. MIZUSHIMA, « J. Chem. Phys. », **26**, 1508 (1957).

(6) L. GOODMAN, R. W. HARRELL, « J. Chem. Phys. », **30**, 1131 (1959).

(7) T. ANNO, I. MATUBARA, A. SADÔ, « Bull. Chem. Soc. Japan », **30**, 168 (1957).

(8) T. ANNO, I. MATUBARA, A. SADÔ, « J. Chem. Phys. », **26**, 967 (1957).

(9) T. ANNO, A. SADÔ, « J. Chem. Phys. », **26**, 1759 (1957).

(10) T. ANNO, « J. Chem. Phys. », **29**, 1161 (1958); T. ANNO, A. SADÔ, « J. Chem. Phys. », **29**, 1170 (1958).

(11) J. S. BRINEN, L. GOODMAN, « J. Chem. Phys. », **31**, 482 (1959).

È noto ⁽¹²⁾ che il miglior orbitale SCF da usarsi come funzione d'onda di uno stato eccitato dovrebbe minimizzare l'energia di quello stato ed essere ortogonale alla funzione d'onda per lo stato fondamentale. La condizione di ortogonalità rappresenta in generale un arduo problema nella formulazione delle equazioni necessarie; ma per il caso delle transizioni $n - \pi'$ non è così, poiché le funzioni d'onda prodotti e mediante una transizione $n - \pi'$ sono automaticamente ortogonali alle funzioni d'onda dello stato fondamentale.

Le energie corrispondenti alle transizioni $n - \pi'$ sono state da noi calcolate come differenza di energia dei due seguenti sistemi a sette elettroni: a) stato fondamentale: energia di sei elettroni π nel campo del nocciolo usuale più l'energia di un elettrone nell'orbitale del doppietto solitario; b) stato eccitato: energia di sette elettroni π nel campo di un nocciolo con due cariche positive su un atomo di azoto.

L'energia degli elettroni π nello stato fondamentale è stata calcolata applicando l'approssimazione di Pople ⁽¹³⁾ del metodo di Roothaan ⁽¹⁴⁾. La energia dell'elettrone nell'orbitale del doppietto solitario dell'azoto è stata calcolata come il potenziale di seconda ionizzazione dell'atomo di azoto nell'opportuno stato di valenza:

$$I_N^{''(n)} = E_{N^+}(t_1^2 t_2 t_3, v_2) - E_{N^{++}}(t_1 t_2 t_3, v_3).$$

Il doppio apice sta ad indicare che I è un potenziale di seconda ionizzazione, il soprascritto (n) che nel processo di ionizzazione viene strappato un elettrone del doppietto solitario; t_1, t_2, t_3 sono orbitali ibridi dell'azoto definiti come segue:

$$t_1 = (1 + \lambda^2)^{-1/2} (\lambda s + x)$$

$$t_2 = 2 (1 + \lambda^2)^{-1/2} [s - \lambda x - (1 + \lambda^2)^{1/2} y]$$

$$t_3 = 2 (1 + \lambda^2)^{-1/2} [s - \lambda x + (1 + \lambda^2)^{1/2} y]$$

dove s, x, y, z sono orbitali atomici di Slater $2s, 2p_x, 2p_y$ e $2p_z$ per l'atomo di azoto. Assumiamo che sia $\lambda = (1/\sqrt{2})$, cioè che si tratti di consueti ibridi trigonali. Si ha:

$$\begin{aligned} & E_{N^{++}}(t_1 t_2 t_3, v_3) - E_{N^{++}}(sxy, v_3) = \\ &= \frac{1 + 4\lambda^2}{8(1 + \lambda^2)^2} [(ss/ss)_{N^{++}} + (xx/xx)_{N^{++}} - 2(ss/xx)_{N^{++}} - 4(sx/sx)_{N^{++}}] \quad (15) \end{aligned}$$

dove i simboli $(ss/ss)_{N^{++}}$ ecc. indicano integrali a un centro per lo ione N^{++} .

(12) R. G. PARR, R. S. MULLIKEN, « J. Chem. Phys. », 18, 1338 (1950).

(13) J. A. POPL, « Trans. Faraday Soc. », 49, 1375 (1953).

(14) C. C. J. Roothaan, « Rev. Mod. Phys. », 23, 69 (1951).

(15) E. G. CONDON, G. H. SHORTLEY, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press (1957).

Il valore per $(sx/sx)_{N^{++}}$ è stato preso uguale al parametro di Slater-Condon G_1 riportato da Skinner e Pritchard ⁽¹⁶⁾, cioè 3,635 eV. Poiché mancano alcuni dati per il calcolo diretto degli altri integrali per N^{++} , sono stati prima calcolati i valori per i corrispondenti integrali per lo ione isoelettronico C^+ . Dai seguenti dati ⁽¹⁶⁾:

$$C_{(sxy)}^+ \longrightarrow C_{(xy)}^{++} + 33,70 \text{ eV}$$

$$C_{(sxy)}^+ \longrightarrow C_{(sy)}^{++} + 24,24 \text{ eV}$$

$$C_{(sxy)}^+ \longrightarrow C_{(s^2xy)} - 19,37 \text{ eV}$$

$$C_{(sxy)}^+ \longrightarrow C_{(s^2xy)} - 9,99 \text{ eV}$$

si ha $(ss/ss)_{C^+} = 14,33 \text{ eV}$ e $(xx/xx)_{C^+} = 14,43 \text{ eV}$. Secondo un metodo empirico dovuto a Paoloni ⁽¹⁷⁾ è $(xx/xx)_{C^+} = 3,294 Z_{C^+} = 11,86 \text{ eV}$.

Assumiamo che sia $(xx/xx)_{N^{++}} = 3,294 Z_{N^{++}} \frac{14,43}{11,86} = 18,30 \text{ eV}$; $(ss/ss)_{N^{++}} = \frac{(ss/ss)_{C^+}}{(xx/xx)_{C^+}} (xx/xx)_{N^{++}} = 18,17 \text{ eV}$. Con (ss/xx) uguale a (ss/ss) , $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}$ e $E_{N^{++}(t_1 t_2 t_3, v_3)}$ della referenza ⁽¹⁰⁾ si ottiene $E_{N^{++}(t_1 t_2 t_3, v_3)} = 52,938 \text{ eV}$.

Abbiamo inoltre:

$$E_{N^+(t_1^2 t_2 t_3, v_2)} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} E_{N^+(s^2 xy, v_2)} + \frac{1}{1 + \lambda^2} E_{N^+(sx^2 y, v_2)} + \\ + \frac{1}{8(1 + \lambda^2)^2} [(ss/ss)_{N^+} + (xx/xx)_{N^+} - 2(ss/xx)_{N^+} - 4(sx/sx)_{N^+}]:$$

i valori numerici per tutte le energie e gli integrali si ottengono dalla referenza ⁽¹⁰⁾, per cui $E_{N^+(t_1^2 t_2 t_3, v_2)} = 23,198 \text{ eV}$ e quindi $I_N''^{(n)} = 29,740 \text{ eV}$.

L'energia dei sette elettroni nello stato eccitato è stata calcolata mediante una estensione approssimata del metodo di Pople a sistemi a strati non chiusi ⁽¹⁸⁾. Questo metodo approssimato è più attendibile quanto più sono piccoli alcuni integrali sugli orbitali molecolari. Comunque gli orbitali così ottenuti sono certo una ottima base di partenza per un calcolo più preciso secondo un metodo perturbativo proposto da Lefebvre e Moser ⁽¹⁹⁾. In attesa di portare a termine questa successiva approssimazione e di ottenere migliori risultati per le energie di transizione e orbitali sufficientemente buoni per calcolare le intensità delle transizioni stesse, abbiamo usato gli orbitali col metodo di Longuet-Higgins e Pople ⁽¹⁸⁾ per un primo calcolo delle energie di transizione. In questo caso occorre il potenziale di seconda ionizzazione dell'atomo di azoto relativo allo strappamento di un elettrone π :

$$I_N''^{(\pi)} = E_{N^+(t_1 t_2 t_3, v_4)} - E_{N^{++}(t_1 t_2 t_3, v_3)}.$$

(16) H. A. SKINNER, H. O. PRITCHARD, « Trans. Faraday Soc. », 49, 1254 (1953).

(17) L. PAOLONI, « Nuovo Cim. », 4, 410 (1956).

(18) H. C. LONGUET-HIGGINS, J. A. POPLÉ, « Proc. Phys. Soc. », A 68, 591 (1955).

(19) R. LEFEBVRE, C. M. MOSER, « J. Chimie Physique », 53, 393 (1956); R. LEFEBVRE, « J. Chimie Physique », 54, 168 (1957).

TABELLA I (a, b, c).

	N		Piridina		Piridazina		N*		Pirimidina		N*	
	stato fondamentale	stato eccitato	stato fondamentale	stato eccitato	stato fondamentale	stato eccitato	stato fondamentale	stato eccitato	stato fondamentale	stato eccitato	stato fondamentale	stato eccitato
UNN	— 14,002	—	— 14,002	—	— 14,002	—	— 14,002	—	— 14,002	—	— 14,002	—
UN* _{NN} *	—	— 29,326 (d)	—	—	—	— 29,326 (d)	—	—	—	—	—	— 29,326 (d)
UCC	—	— 11,54	—	— 11,54	—	— 11,54	—	—	—	—	—	— 11,54
γ ₁₁	—	17,21	—	17,21	—	17,21	—	—	—	—	—	11,08
γ ₂₂	—	11,08	—	11,08	—	11,08	—	—	—	—	—	12,833
γ ₃₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₆₆	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₁₂	7,952 (1,36) (e)	9,057 (f)	8,268 (h) (1,33) (e)	9,390 (i)	—	—	7,952 (1,36) (e)	—	7,952 (1,36) (e)	—	17,21	—
γ ₂₃	5,712 (2,38) (e)	6,277 (f)	5,787 (2,34) (e)	6,370 (f)	—	—	5,679 (2,41) (e)	—	5,679 (2,41) (e)	—	7,952	—
γ ₃₄	5,044 (2,76) (e)	5,469 (f)	5,044 (2,76) (e)	5,469 (f)	—	—	5,069 (2,78) (e)	—	5,069 (2,78) (e)	—	5,069	—
γ ₁₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₁₆	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₂₆	7,524 (1,39) (e)	7,524	7,952 (1,36) (e)	7,952	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₃₅	5,679 (2,41) (e)	5,679	5,712 (2,38) (e)	5,712	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₃₆	5,069 (2,78) (e)	5,069	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ ₄₆	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β _{CC}	— 2,39 (k)	— 2,39 (k)	— 2,39 (k)	— 2,39 (k)	—	—	— 2,39 (k)	—	— 2,39 (k)	—	—	—
β _{CN}	— 2,74 (k)	—	— 2,74 (k)	—	—	—	— 2,74 (k)	—	— 2,74 (k)	—	—	—
β _{NN}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β _{CN*}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β _{NN*}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(a) Se non ci sono indicazioni particolari, vedere referencia (10).

(b) Un asterisco indica l'atomo dove l'elettrone π è eccitato. (c) Tutti i valori in eV. (d) Vedi testo. (e) Distanza interatomiche in Å; la geometria dello stato eccitato viene assunta identica a quella dello stato fondamentale come riportato nella referencia (1 a). (f) Da $\gamma_{CN^*} = 14,145 - 4,322r + 0,427r^2$.(g) Da $\beta_{CN^*} = -1/2 S_{CN^*}(U_{CC} + U_{NN^*})$ con $S_{CN^*} = 0,183$. (h) Da $\gamma_{NN} = 12,833 - 3,988r + 0,418r^2$. (i) Da $\gamma_{NN^*} = 15,022 - 4,938r + 0,529r^2$. (k) Vederereferenza (2 b). (l) Assumendo $\beta_{NN^*} = \beta_{NN} \cdot \frac{\beta_{CN^*}}{\beta_{NN}} = 1,37 \beta_{NN^*}$.

Poiché è:

$$E_{N^+(t_1 t_2 t_3 z, V_4)} - E_{N^+(sxyz, V_4)} = \\ = \frac{1 + 4\lambda^2}{8(1 + \lambda^2)^2} [(ss/ss)_{N^+} + (xx/xx)_{N^+} - 2(ss/xx)_{N^+} - 4(sx/sx)_{N^+}]$$

con $E_{N^+(sxyz, V_4)}$ e i valori per gli integrali ad un centro presi dalla referenza ⁽¹⁰⁾, si ottiene $E_{N^+(t_1 t_2 t_3 z, V_4)} = 23,612$ eV ed $I_N''(\pi) = 29,326$ eV.

La differenza tra l'energia dei sei elettroni π nello stato fondamentale più $I_N''(\pi)$ e l'energia dei sette elettroni π nello stato eccitato dà l'energia per la transizione $n - \pi'$. Si ottiene così in realtà la media tra le transizioni singoletto-singoletto e singoletto-tripletto, poiché uno degli elettroni spaiati appartiene al nocciolo e lo spin non compare pertanto esplicitamente nelle nostre equazioni. Comunque il valore della separazione singoletto-tripletto nelle transizioni $n - \pi'$ è stato determinato per via semiempirica da Goodman e Shull ⁽²⁰⁾, che danno l'espressione $2a^2 K_{\pi\pi}$ dove a è il coefficiente dell'orbitale π dell'atomo di azoto nell'orbitale molecolare eccitato, occupato da un solo elettrone, e $K_{\pi\pi}$ è l'integrale di scambio per gli orbitali n e π dell'atomo di azoto. $K_{\pi\pi}$ è stato valutato secondo il metodo di Parr e Crawford ⁽²¹⁾ e trovato uguale a 2,360 eV.

Nel caso di diazine dovremo considerare due stati eccitati con funzioni d'onda $\frac{\psi_1 + \psi_2}{2}$ e $\frac{\psi_1 - \psi_2}{2}$ dove ψ_1 e ψ_2 indicano le funzioni d'onda per gli stati ipotetici in cui uno o l'altro dei due atomi di azoto è stato eccitato; si hanno quindi due transizioni $n - \pi'$ e l'energia dello stato eccitato dovrebbe essere corretta della separazione tra i due stati. Comunque tale separazione è presumibilmente piccola e la correzione è stata supposta trascurabile in confronto delle altre approssimazioni adottate. A conforto di questa tesi stanno i risultati sperimentali di Ito e coll. ⁽⁵⁾ che hanno trovato che l'analisi vibrazionale nella transizione $n - \pi'$ singoletto-singoletto nella pirazina mostra che il sistema di bande è in realtà la sovrapposizione di due sistemi di assorbimento. Occorre notare però che nella pirazina la distanza tra gli atomi di azoto è particolarmente elevata; la separazione dovrebbe essere maggiore nel caso di pirimidina e piridazina.

* * *

L'energia dei sistemi di elettroni π nello stato fondamentale e nello stato eccitato è data da:

$$(\prime) \quad E_{\pi} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} (U_{\mu\mu} + 1/4 P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu}) + 2 \sum_{\mu < \nu} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} + \\ + \sum_{\mu < \nu} [(P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - Z_{\nu} P_{\mu\mu} - Z_{\mu} P_{\nu\nu}) - 1/2 P_{\mu\nu}^2] \gamma_{\mu\nu} + \sum_{\mu < \nu} Z_{\mu} Z_{\nu} r_{\mu\nu}^{-1}$$

(20) L. GOODMAN, H. SHULL, « J. Chem. Phys. », 22, 1138 (1954).

(21) R. G. PARR, B. L. CRAWFORD Jr., « J. Chem. Phys. », 16, 1049 (1948).

dove i simboli hanno il significato consueto eccetto che per i P nello stato eccitato che sono definiti come $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i x_{i\lambda} x_{i\sigma} + x_{m\lambda} x_{m\sigma}$ dove i si riferisce agli orbitali molecolari doppiamente occupati e m a quelli singolarmente occupati. I valori adottati per i parametri e gli integrali necessari sono raccolti in Tabella I. Le formule per gli integrali a due centri in funzione delle distanze interatomiche sono state ottenute secondo l'approssimazione delle sfere uniformemente cariche, come descritto da Pariser e Parr ^(1a) ⁽¹⁰⁾.

Con la formula ('), i valori numerici di Tabella I, I''_N ⁽ⁿ⁾ e $K_{n\pi}$ si sono ottenute le energie delle eccitazioni singoletto-singoletto e singoletto-tripletto: i risultati sono raccolti in Tabella II, unitamente ai corrispondenti valori sperimentali.

TABELLA II.
Energie di eccitazione in eV.

Composti	Sperimentale		Calcolata	
	singoletto	tripletto	singoletto	tripletto
Piridina	4,31	—	4,47	3,45
Piridazina	3,64	3,08 ⁽⁶⁾	3,43	2,65
Pirimidina	4,34	3,59 ⁽⁶⁾	4,42	3,82

Dalla Tabella II si nota una generale concordanza tra valori sperimentali e calcolati; l'unica discrepanza degna di nota è nella transizione. singoletto-tripletto per la piridazina (0,4 eV). Le transizioni singoletto-singoletto per la piridina e la pirimidina, pressoché coincidenti come dai sperimentali, lo sono anche nei dati calcolati. L'analogo calcolo eseguito da Anno e Sadô sulla pirazina ⁽¹⁰⁾ indica che l'orbitale del doppietto solitario dell'azoto non è un ibrido trigonale e che occorre assumere $\lambda = 0,339$ per ottenere concordanza con lo spettro osservato. L'uso di questo o di simili valori per λ nel nostro caso porta a risultati meno soddisfacenti, cosicché il presente metodo di trattamento non sembra favorire l'ipotesi di un sensibile cambiamento nell'ibridazione degli atomi di azoto delle molecole da noi studiate.

Elettrochimica. — *Elettrodi ad HCN su metalli nobili*^(*). Nota di ERNESTINA PAGLIA DUBINI ed ENRICO PADULA, presentata^(**) dal Socio L. CAMBI.

1. — Le ricerche che esponiamo, consigliateci dal prof. L. Cambi, derivano dalle indagini già pubblicate, sulle reazioni fra HCN ed alcuni metalli nobili in presenza di ossigeno, riguardanti soprattutto Au e Hg⁽¹⁾.

È stato già accennato agli elettrodi Au/HCN che si stabilivano in soluzioni cianidriche tamponate, a pH determinato.

Ci ha indotto ad estendere le esperienze la relativa riproducibilità degli elettrodi stessi, la peculiarità dei potenziali che si differenziano da metallo a metallo.

Le misure che ora esponiamo riguardano i metalli: Hg, Au, Ag, Pt, Pd.

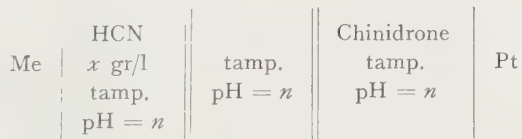
L'interpretazione esatta dei processi agli elettrodi in questione, presenta ragguardevoli difficoltà; in questa Nota esponiamo i fatti sperimentali che, a quanto ci risulta non sono stati rilevati finora da altri Autori. L'argomento esige ulteriori esperienze.

2. — *Gli elettrodi cianidrici* esaminati sono costituiti dal metallo in esame immerso nelle soluzioni tampone a pH determinato, contenente HCN alle concentrazioni che indicheremo.

Il maggior numero delle misure venne compiuto con $\text{HCN} = 0,5$ moli/l.

Veniva esclusa l'aria. Si operava in atmosfera di Ar; la stessa saturazione del tampone veniva conseguita con lenta corrente di HCN in Ar.

Gli elettrodi cianidrici vennero opposti, nella quasi totalità dei casi, a quelli a chinidrone, nello stesso tampone, e cioè misurammo le f.e.m. delle coppie:



I valori di E_{Me} che riportiamo risultavano dalla sottrazione del potenziale a chinidrone dalla f.e.m. della coppia.

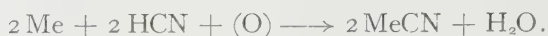
La tav. I riguarda i potenziali E_n degli elettrodi, con i diversi metalli considerati, in funzione del pH.

(*) Ricerche compiute presso il Centro di Chimica Metallurgica del C.N.R. — Università di Milano.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) L. CAMBI, questi « Rend. », XXIV, 129 (1958); L. CAMBI e E. PAGLIA, idem, XXVII, 428 (1959).

È ben noto che l'eliminazione dell'ossigeno da elettroliti è difficilmente raggiungibile, anche con i più raffinati dispositivi sperimentali, ed alle tracce di ossigeno stesso, anche nel nostro caso, si deve, con ogni probabilità, il relativamente rapido stabilirsi degli elettrodi in questione, per l'intervento dei processi del tipo schematico:



Abbiamo osservato che l'accidentale intervento dell'aria, anche in grado assai limitato, può alterare notevolmente i potenziali stessi. L'oro si è dimo-

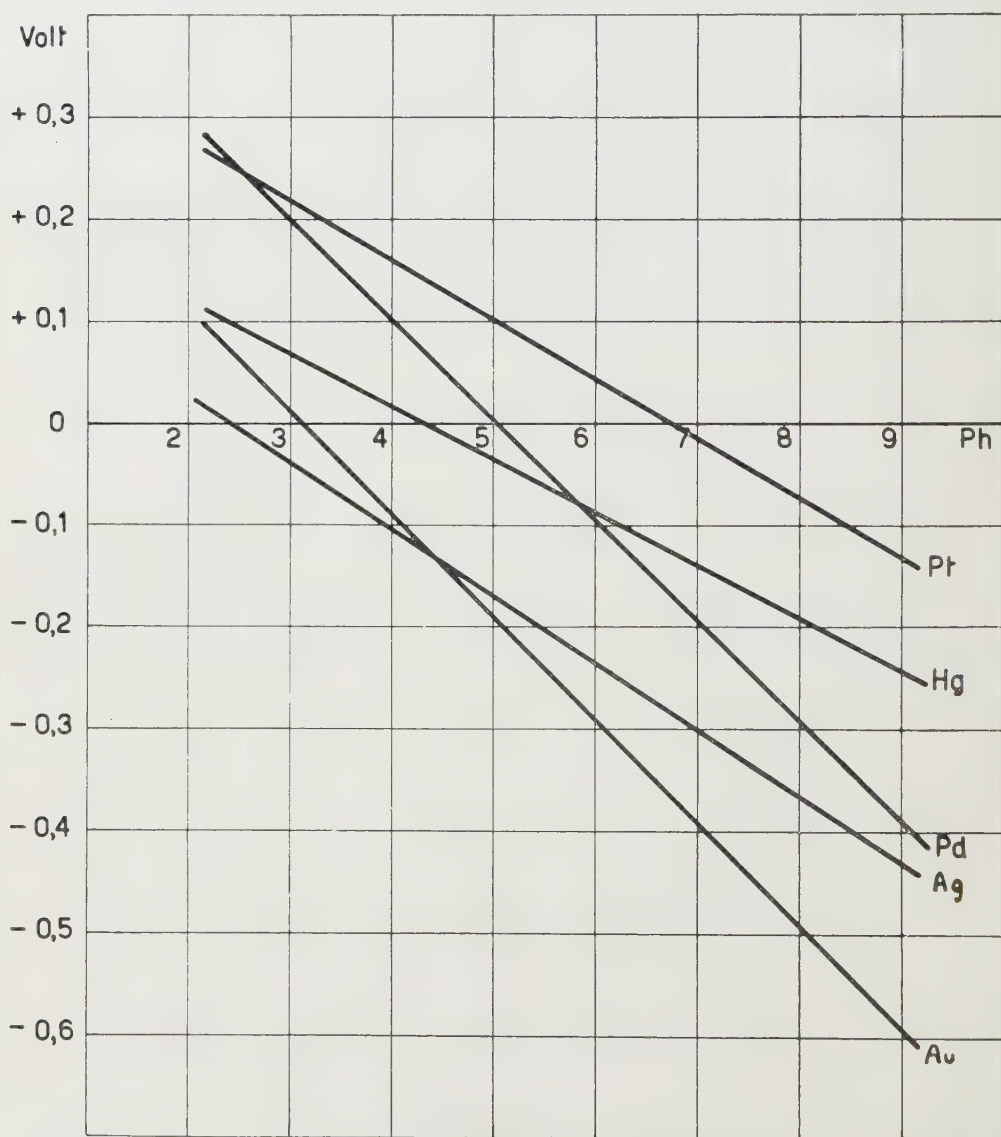


Fig. 1.

strato il più sensibile all'ossigeno, anche in tracce, particolarmente nei tamponi a Ph più bassi, i potenziali presentano oscillazioni massime dell'ordine di 0,03-0,04 V come indicheremo in seguito.

I potenziali in generale si stabilivano entro 3 ore e raggiungevano valori sufficientemente stabili. Col tempo, a lungo, si alteravano.

I diagrammi della fig. 1 attestano, con buona approssimazione, che gli elettrodi cianidrici si comportano come elettrodi a idrogeno cioè con pratica proporzionalità rispetto al pH cui si riferiscono.

Il fattore di proporzionalità è però diverso per i diversi metalli e deve introdursi un coefficiente proprio per ogni singolo metallo che indichiamo con τ .

In via empirica abbiamo dapprima considerato il processo



da cui risulta:

$$(I) \quad E_{\text{Me}} = E_o + RT \ln \frac{\sigma}{\text{HCN}} - \tau \text{RPh}$$

con σ indichiamo una costante di solubilità¹ del cianuro metallico. L'equazione non soddisfa perché implicherebbe la semplice proporzionalità rispetto a Ph, a concentrazione costante di HCN. Le rette dei diagrammi della fig. 1 non sono parallele fra loro.

Pertanto abbiamo assunto l'espressione:

$$(II) \quad E_{\text{Me}} = E_o + RT \ln \frac{\sigma}{\text{HCN}} - \tau \text{RPh}$$

che si semplifica in

$$(III) \quad E_{\text{Me}} = E_o + X - \tau \text{RPh}$$

essendo HCN costante.

In conclusione risulta come se i potenziali corrispondessero ad un processo del tipo (A) su riportato, ma con un coefficiente di attività dell' $[\text{H}^+]$ diverso da 1 e proprio per ogni metallo.

Dall'inclinazione delle rette dei diagrammi della fig. 1 risultano i valori seguenti:

τ a 18° C	
Hg	0,895
Pt	0,987
Ag	1,110
Pd	1,667
Au	1,710

È probabile che alla polarizzazione concorrano processi diversi che si sommano e che per ora non possiamo definire.

Abbiamo anche considerato l'intervento della formazione di anioni ciano-complexi:



Ma il processo come tale implicherebbe ancora l'identità dei coefficienti di proporzionalità rispetto al Ph per anioni complessi analoghi, e questo non si verifica come risulta dagli elettrodi Au e Ag.

Anche prescindendo dalla formazione degli anioni complessi, il coefficiente τ non è in rapporto, per lo meno diretto, con la valenza che il metallo assume come cianuro. Le rette dei diagrammi (fig. 1) di Hg e Pd non sono parallele mentre è da presumere che entrambi i due metalli assumano la bivalenza.

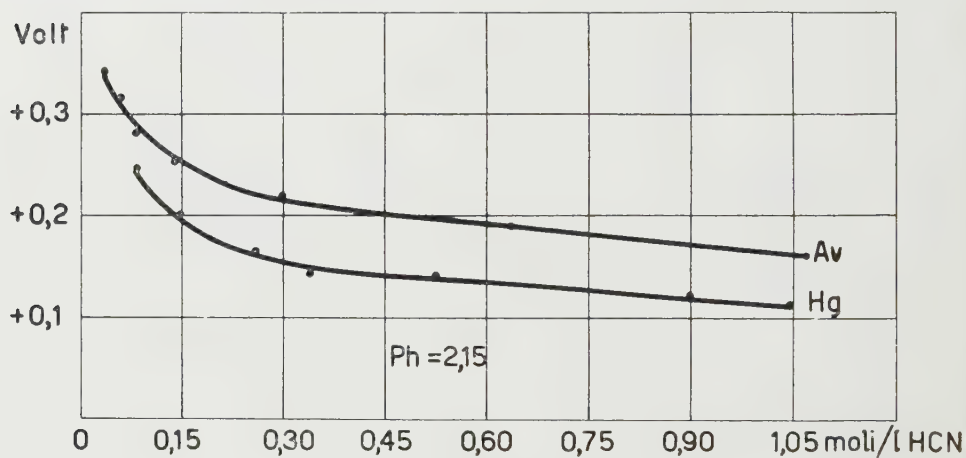


Fig. 2.

3. - La dipendenza dalla concentrazione dell'HNC venne particolarmente indagata per gli elettrodi a Hg ed a Au. L'esame venne condotto a 15° e a Ph costante. I risultati delle misure sono riportati nei diagrammi della fig. 2. Risulta che i potenziali tendono ad un valore limite oltre il quale praticamente non variano con l'incremento della concentrazione di HCN.

Tale comportamento si accorda con la stessa relativa scarsa sensibilità dei potenziali alla concentrazione in HCN.

Per quanto le nostre esperienze si siano per ora limitate ad Hg e Au presumiamo che con probabilità il fatto della saturazione, rispetto ai potenziali, sia generale per i metalli da noi esaminati finora.

Infine, i risultati che illustriamo si accordano con l'adsorbimento e l'attivazione dell'acido cianidrico sul mercurio e sull'oro, che abbiamo supposto nei lavori precedenti.

4. - Nel caso del mercurio abbiamo indagato anche l'influenza della concentrazione di $\text{Hg}(\text{CN})_2$, cui si riferisce la fig. 3. Abbiamo operato a $\text{pH} = 4,75$ e a concentrazione di $\text{HCN} = 0,5$ moli/l costanti.

Si nota un'influenza inversa, rispetto al segno dei potenziali, a quella che abbiamo osservato per l' HCN (fig. 2), ma anche nel caso del cianuro appare un fenomeno analogo di quasi insensibilità all'incremento della concentrazione stessa, a partire da circa 0,03 moli/l.

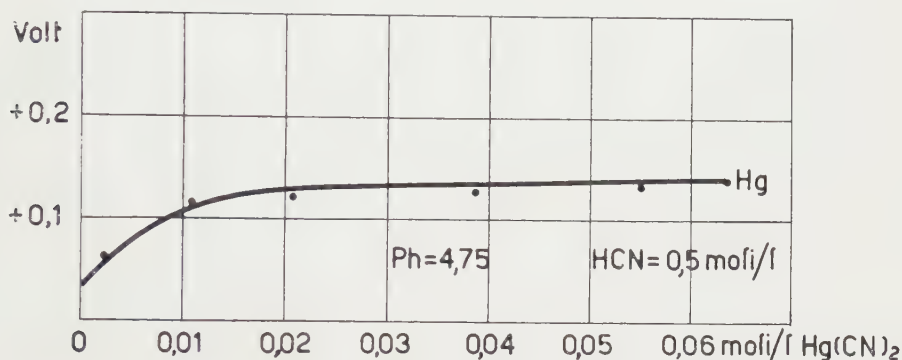
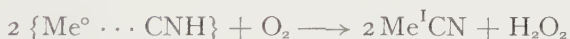


Fig. 3.

Il processo di cianurazione con l'ossigeno da noi studiato⁽²⁾, che presenta un andamento quantitativo rispetto ad H_2O_2 , in ambiente a Ph determinato con Au e Ag, e con soluzione cianidrica pura con Hg, non presenta relazioni finora evidenti con i potenziali di cui sopra. L'autossidazione dello schema:



appare dipendente da interazioni specifiche fra metallo e acido cianidrico adsorbito, e non dalla attività elettromotrice dell'idrogeno cianidrico che si attesta con gli elettrodi esaminati.

L'andamento dei diagrammi E_{Me}/Ph dell'Au e del Hg è nettamente divergente mentre l'autossidazione a H_2O_2 è tipica per entrambi.

5. - Le misure vennero eseguite a temperatura ambiente con i dispositivi usuali, con elettrodi chiusi sempre mantenuti in atmosfera di argon.

Le soluzioni tampone usate sono quelle note tipiche:

Biftalato di potassio	0,2 M Ph = 4
Tetraossalato di potassio	0,01 M Ph = 2,15
Soluz. di KH_2PO_4 1/15 M e Na_2HPO_4 1/15 M	Ph da 4,75 a 8
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,01 M Ph = 9,2

(2) Loc. cit.

I risultati sono riassunti nella tabella seguente:

Potenziale elettrodo in V	pH							
	2,15	4	4,75	5	6	6,88	7,5	9,2
E _{Au}	+ 0,1	— 0,12	— 0,17	— 0,2	— 0,29	— 0,41	— 0,48	— 0,6
	+ 0,11	— 0,14		— 0,22		— 0,43		
	+ 0,12					— 0,45		
	+ 0,13							
E _{Ag}	+ 0,02			— 0,17		— 0,30		— 0,43
	+ 0,04			— 0,18				— 0,44
E _{Hg}	+ 0,11		— 0,03			— 0,13		
	+ 0,12					— 0,14		— 0,25
						— 0,15		
E _{Pd}	+ 0,28		+ 0,03			— 0,17		— 0,38
	+ 0,30					— 0,19		— 0,40
E _{Pt}	+ 0,24			+ 0,11		— 0,02		— 0,14
	+ 0,27					— 0,04		

Geologia. — *Brevi considerazioni sulla tettonica del Macigno di Bobbio (Appennino Piacentino).* Nota di EMILIANO MUTTI, presentata (*) dal Corresp. A. DESIO.

Il Macigno di Bobbio affiora per un'estensione di circa 13 km², sulla sponda destra del F. Trebbia, nel tratto compreso tra Ponte S. Martino a nord e Marsaglia a sud. Non vengono qui presi in considerazione gli affioramenti posti a sud di Marsaglia, in quanto facenti già parte del Macigno della Valle d'Aveto. La denominazione di «Macigno» è sempre stata la più comunemente usata per queste arenarie; ciò non significa tuttavia la loro sicura equivalenza con il tipico Macigno toscano [5]. Almeno sino ad ora non esiste alcun documento paleontologico sicuro per affermare, oltretutto un'analogia litologica e petrografica sufficientemente comprovata, una reale equivalenza cronologica. Nella zona di Bobbio il Macigno rappresenta apparentemente il termine più basso di una serie stratigrafica assai complessa che ha alla sommità le ofioliti. Tale condizione (Macigno eocenico ricoperto dalle ofioliti mesozoiche) fu attribuita alla esistenza di una finestra tettonica da parte di Steinmann (1907), Rovereto (1929), Ludwig (1929) e Teichmüller (1932). Il medesimo concetto è presente nella letteratura geologica più recente, pur se il significato di ricoprimento tettonico è stato inteso non più in forma di falda e se la età eocenica del Macigno è stata messa in dubbio [5]. Tra il Macigno e le ofioliti esiste una pila sedimentaria la cui appartenenza all'autoctono (Rovereto, Ludwig, Anelli) o alla coltre di ricoprimento (Merla 1951) è tutt'ora indeterminata. Di tale argomento mi occuperò in altra sede: qui invece intendo parlare della struttura tettonica del Macigno, che è stata fino ad ora considerata di tipo anticlinale, valendomi dei dati raccolti nella preparazione della mia tesi di laurea.

Allo schema di una sinclinale si rifà solamente l'interpretazione del Sacco [7], resa necessaria da problemi stratigrafici altrimenti non risolvibili senza ammettere il ricoprimento tettonico dell'Eocene.

Tale interpretazione sembra comunque assai artificiosa. La piccola sinclinale della figura a p. 13 delle *Note illustrative della carta Geologica d'Italia - Fogli di Voghera e Pavia*, rappresenta in realtà un modesto fenomeno di piega superficiale dovuta ad una tettonica di scendimento. Essa non può rappresentare una struttura maggiore. Come di tipo anticlinale la struttura del Macigno di Bobbio è stata descritta dal Rovereto (1923) dal Ludwig, dall'Anelli, dal Boni e, se pure in modo molto sommario, dal Merla (5). Le osservazioni stratimetriche più immediate confortano senz'altro quest'ultima interpretazione.

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

Gli strati hanno direzione NO-SE; le immersioni della porzione settentrionale sono a NE e vengono separate da quelle a SO della porzione meridionale attraverso una vasta fascia di strati verticali e subverticali. Vi sono però due fatti essenziali che è necessario tenere presenti ai fini di una corretta interpretazione strutturale:

a) gran parte delle misure stratimetriche che si possono effettuare lungo la sponda destra del T. Curiasca dei Rossi e lungo la sponda destra del F. Trebbia, tra le cantoniere 15 e 16 della S.S. 45, non riflettono le vere condizioni di giacitura. Esse simulano pendenze sui 35° - 40° , con immersioni prevalenti a NE. Esaminando però attentamente la stessa zona lungo il greto del F. Trebbia, ci si rende conto d'essere in presenza di una serie di strati verticali o subverticali, mentre le immersioni indicate sopra sono l'effetto del cedimento recente per gravità delle testate degli strati;

b) la struttura gradata degli strati del Macigno, che permette di stabilire se si è in presenza di strati in giacitura normale o capovolta.

I dati ottenuti in una sezione stratigrafica rilevata entro il Macigno, mi hanno permesso di suddividere lo stesso in due membri. Il criterio distintivo è litologico e riguarda le dimensioni dei clastici ed il rapporto clastici: colloidali. Gran parte dell'area d'affioramento del Macigno è costituita da un membro superiore caratterizzato da sequenze litologiche detritico-colloidali susseguentisi in sedimentazione ritmica. Le arenarie sono granoclassate e sfumano verso l'alto in litotipi con frazione colloidale sempre maggiore. La parte meridionale dell'area di affioramento del Macigno, che è stratigraficamente sottostante a quella prima descritta, è invece formata da argilliti e argilliti marnose a forte frazione detritica (le dimensioni dei clastici sono dell'ordine di centesimi e decimi di mm), non presentanti sequenze litologiche tra loro ricorrenti, ma anzi una assoluta monotonia di litotipi.

Quest'ultimo membro ha un'estensione areale assai ridotta ed affiora unicamente a sud del km 89 della S.S. 45 e sulla sponda sinistra del T. Curiasca dei Rossi. Il criterio della struttura gradata entro gli strati arenacei può essere usato esclusivamente per il membro superiore, non essendo evidente tale struttura sedimentaria nella parte bassa del Macigno. Applicato al membro superiore del Macigno, questo criterio permette di dire che gli strati sono ovunque in giacitura normale, coi clastici più grossolani alla base di ogni singolo strato arenaceo. Le immersioni misurate sono tutte NE; nel caso di strati verticali i clastici più grossolani sono sulla faccia dello strato rivolta a SO. Le immersioni a SO del membro superiore sono limitate alla piccola porzione sud-orientale dell'area di affioramento del Macigno, nei pressi di Roveri e le Barche, sulla sponda sinistra del T. Curiasca di S. Michele. Si tratta in effetti di un pacco di strati la cui giacitura rovesciata è dimostrata dalla disposizione gradata dei clastici entro i singoli strati. Infatti i clastici più grossolani sono nella parte più alta di ogni strato ed i più fini in quella più bassa. Le sequenze litologiche osservate sono tutte rovesciate e il passaggio tra i litotipi detritici e quelli argillosi soprastanti avviene in

modo brusco, lungo la superficie di strato. Un raccordo di queste immersioni con quelle a NE della sponda destra del medesimo torrente non è possibile sullo schema di una anticlinale. La disposizione della struttura gradata dei clastici è ruotata di 180° in un affioramento rispetto all'altro. Si tratta evidentemente di un fenomeno locale, attribuibile ad un ribaltamento superficiale degli strati. Esso può essere avvenuto in due modi:

a) considerando il Macigno come termine inferiore di una serie supposta auctocona e interessata nella parte più alta da scendimenti gravitativi coinvolgenti la parte superiore del Macigno stesso. (Dalla serie auctocona vanno naturalmente escluse le ofioliti ed i calcari ad esse associati, in quanto cretacei e forse in parte giurassici);

b) considerando il Macigno come substrato di una coltre alloctona sovrascorsa. Durante questo movimento si sarebbero verificati nel substrato fenomeni di ribaltamento superficiali.

Le rimanenti immersioni a SO, che potrebbero far pensare all'esistenza di una anticlinale, sono limitate alla sponda sinistra del T. Curiasca dei Rossi (porzione sud-occidentale dell'affioramento) e si manifestano esclusivamente entro il membro inferiore del Macigno. I piani di discontinuità tettonica osservati permettono tuttavia di considerare tali immersioni come il risultato di scendimenti gravitativi imposti dalla originaria giacitura verticale o sub-verticale degli strati (tale è infatti la giacitura degli stessi più a nord). Non sembrano probabili fenomeni di ripiegamento a piccolo raggio che male si accorderebbero con lo stile tettonico generale.

Queste considerazioni portano ad ammettere per il Macigno di Bobbio una struttura di tipo monoclinale. Tale struttura è complicata oltrecché da quanto prima detto, da una grande faglia con direzione NO-SE (faglia direzionale) che attraversa tutta la formazione del Macigno e separa una zona settentrionale, con immersione NE e 20° - 35° di pendenza, da un'ampia fascia a strati verticali o fortemente inclinati a NE. La discordanza angolare tra queste due porzioni di Macigno è visibile a S. Salvatore e lungo il T. Curiasca di S. Michele. La porzione settentrionale è altresì interessata da faglie verticali con direzione NNE-SSO. Esse rialzano il Macigno verso est; rimane tuttavia difficile valutare l'entità dei rigetti a causa della mancanza di livelli guida.

OPERE CITATE.

- [1] M. ANELLI, *Note stratigrafiche e tettoniche sull'Appennino di Piacenza*, «Atti R. Acc. Soc. Lett. Arti di Modena», serie V, vol. 3, Modena (1938).
- [2] A. BONI, *Elementi per la struttura geologica della porzione NW, dell'Appennino Settentrionale*, «La Ricerca Scientifica», anno 27, N. 10, pp. 2977-2981. Roma (1957).
- [3] O. LUDWIG, *Geologische Untersuchungen in der Gegend von Bobbio in Nord Apennin*, «Geol. Rundschau», 20, pp. 36-66, Berlin (1929).

- [4] G. MERLA, *Geologia dell'Appennino Settentrionale*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. 70, fasc. 1, pp. 95-382 (1951).
- [5] IDEM, *Essay on the Geology of the Northern Apennines*, Agip Mineraria, Firenze (1957).
- [6] G. ROVERETO, *Note al rilevamento geologico dei Fogli Rapallo e Chiavari*, « Boll. Soc. Geol. It. », Roma (1922-1927, 1929, 1931).
- [7] F. SACCO, *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia. Fogli di Voghera e Pavia*, R. Uff. Geol. Roma (1929).
- [8] G. STEINMANN, *Alpen und Apennin. Monatsber.*, « Deut. Geol. Gesell. », Bd. 59, pp. 177-183 (1907).
- [9] R. TEICHMÜLLER, *Der Apenninflysch und seine Probleme*, « Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen », Math. Phys. Kl., pp. 418-448. Göttingen (1932).

Citologia vegetale. — *Ricerche sulla infrastruttura e sull'evoluzione dei cromocloroplasti di Selaginella helvetica*^(*). Nota di FILIPPO M. GEROLA, GRAZIELLA DASSÙ e FRANCA CRISTOFORI, presentata ^(**) dal Socio S. TONZIG.

Le più recenti indagini di microscopia elettronica hanno dimostrato l'esistenza di almeno tre distinti tipi di cromoplasti [1, 2; 3], che possono trovare origine o direttamente da proplastidi oppure, per metamorfosi, da leucoplasti o da cloroplasti. In ogni caso, essi sarebbero caratterizzati dalla non reversibilità delle loro strutture e — se sono derivati da cloroplasti — dalla mancanza di ogni residuo del sistema lamellare proprio dei plastidi clorofilliani; in base a tali caratteri, i cromoplasti appaiono differire per più motivi dai cromocloroplasti [4] — o cloroplasti cromici [5] —. Infatti, nello stroma dei cromocloroplasti sono presenti dei globuli di carotinoidi mentre il plastidio mantiene ancora il color verde; essi inoltre hanno la capacità di riassumere la struttura di plastidi verdi; infine, essi possono differenziarsi — come tali — direttamente da proplastidi e convertirsi solo successivamente in cloroplasti [5].

La struttura dei cromocloroplasti — che sembrano propri di solo poche piante (*Alöe*, *Selaginella*, *Cryptomeria*, ecc.) e che la stessa denominazione presenta come qualche cosa di intermedio tra cromoplasti e cloroplasti — era stata studiata sinora solo al microscopio ottico, mentre mancava ogni tentativo di rivelarne l'infrastruttura mediante indagini al microscopio elettronico. Scopo della presente Nota è appunto quello di portare un primo contributo di questo tipo alla conoscenza dei cromocloroplasti di *Selaginella helvetica*.

Nel mese di giugno sono state fissate in sito foglie di piante che crescevano ⁽¹⁾ in luogo soleggiato e piuttosto arido; il colore di tali foglie presentava tonalità diverse, dal verde, all'arancio, al rosso. Contemporaneamente sono state fissate anche foglie di piante che — perché cresciute in luogo ombroso e meno secco, sebbene in tutta vicinanza alle precedenti — avevano tutte le foglie verdi. La fissazione in acido osmico tamponato e l'inclusione successiva in metacrilati venne effettuata secondo le modalità già da noi descritte per altre ricerche di microscopia elettronica [6].

I cloroplasti delle foglie verdi (piante di luoghi ombrosi) ricordano, per le loro infrastrutture, i cloroplasti già descritti e illustrati — da altri e anche da noi stessi — in varie piante quale, ad esempio, il Tabacco [7].

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico dell'Università di Milano. Fotografie eseguite presso il Centro di Microscopia Elettronica del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) A circa 900 m s. m., su rocce porfiriche.

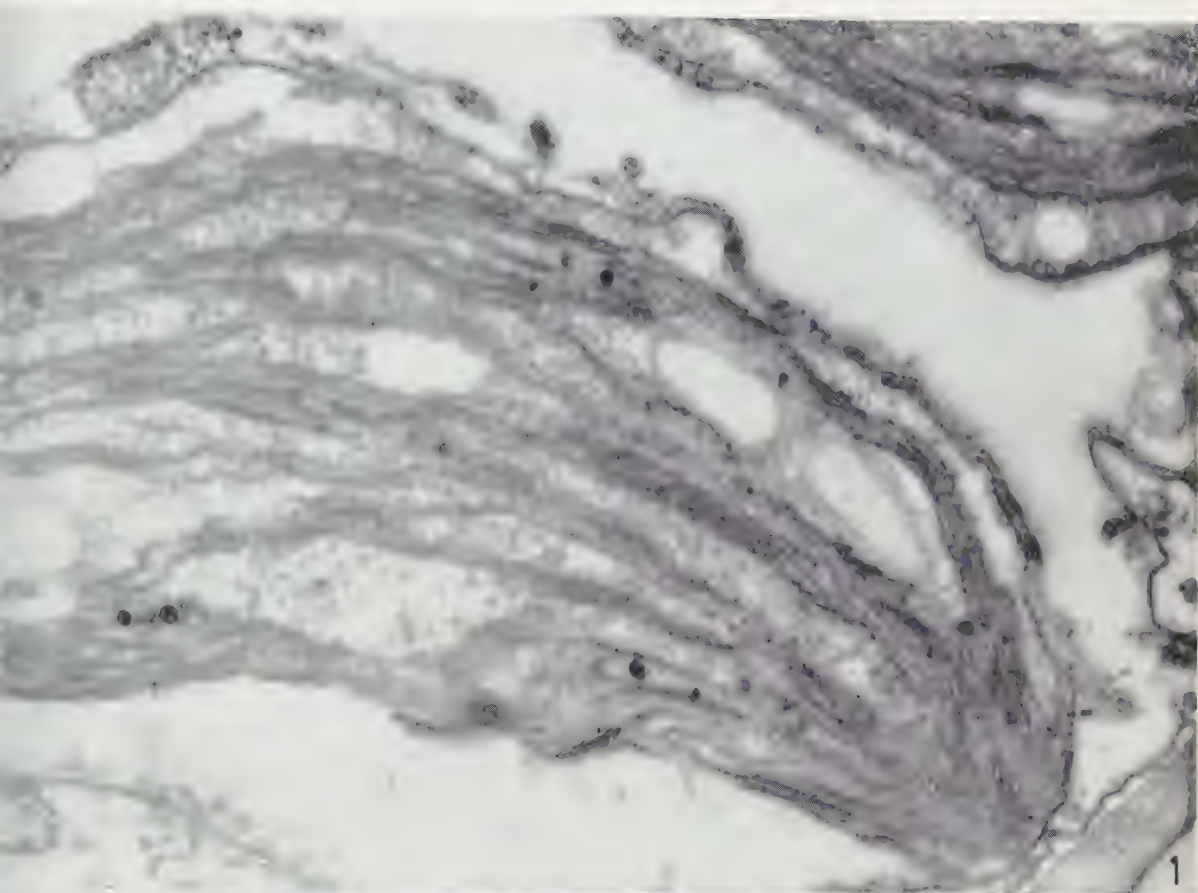
Essi posseggono dunque una doppia membrana che avvolge una sostanza stromatica minutamente granulare nella quale decorrono le lamelle. Come sempre avviene, il numero e l'ampiezza dei grani è assai variabile; essi riproducono, comunque, la struttura già da noi descritta per il Pisello [6] e per il Tabacco [7]. Una certa differenza dai cloroplasti delle altre piante può semmai consistere nella piuttosto disordinata disposizione dei grani e nei quantitativi sempre piuttosto elevati di sostanza stromatica, ricca di granulazioni simili ai granuli citoplasmatici di Palade. È da porre in rilievo l'assenza, in questi cloroplasti, dei globuli, che sono stati invece quasi sempre ritrovati su altro materiale ed il cui significato è da taluno posto in relazione a fatti di alterazione del plastidio, ad artefatti del fissatore, ecc. (fig. 1).

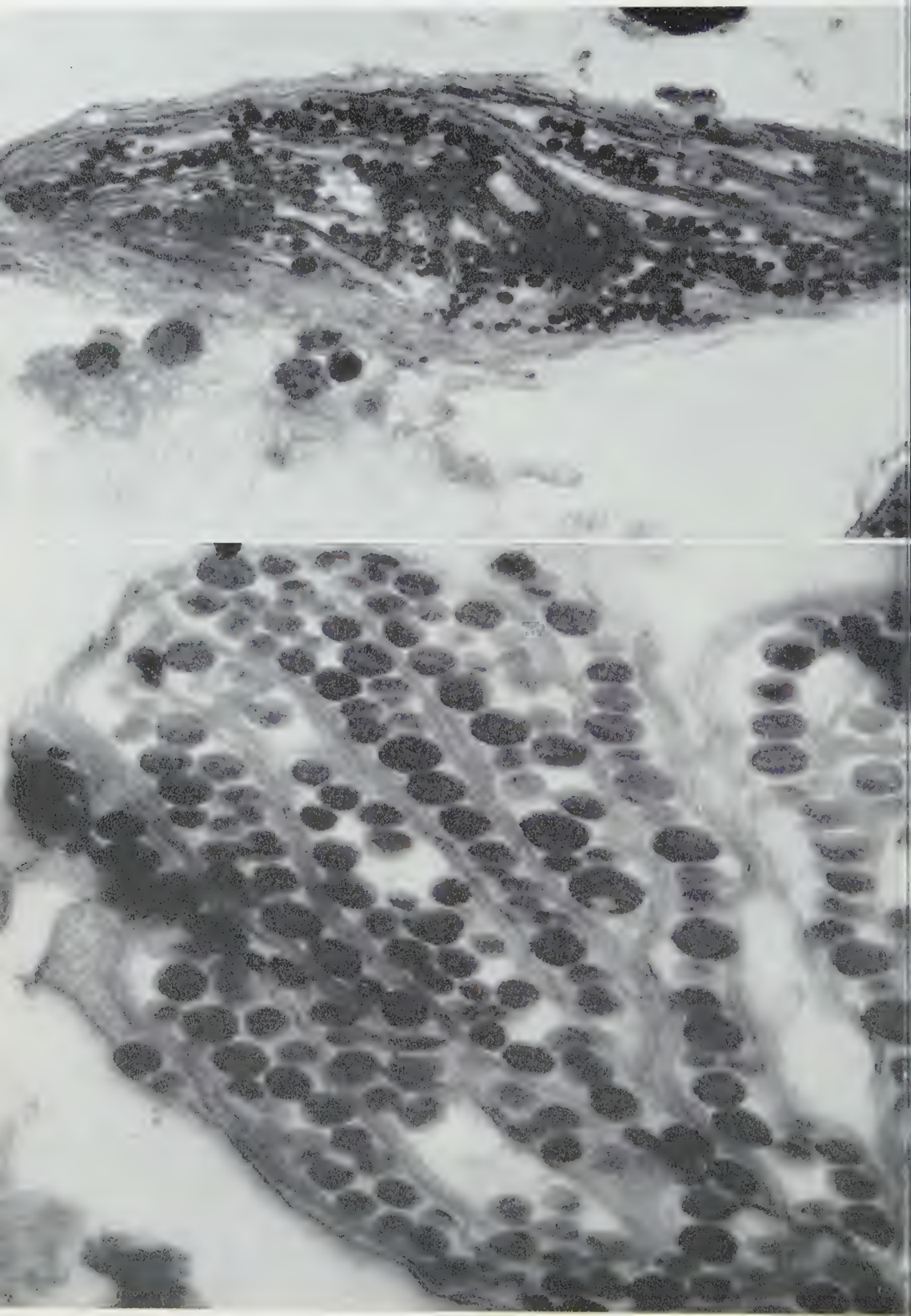
Nelle foglie in via di arrossamento, per contro, (piante dei luoghi solatii) compaiono precocemente numerosi globuli che, dapprima isolati e distribuiti qua e là senza alcun ordine apparente tra gli strati lamellari, vanno a mano a mano addensandosi in varie zone del plastidio e disponendosi frattanto in modo tale che, nelle sezioni, essi appaiono allineati in file semplici e più o meno lunghe, interposte fra le lamelle (fig. 2). Questo processo va intensificandosi con l'aumentare dell'arrossamento della foglia cosicché, quando le foglie sono diventate di colore rosso vivo, gli strati lamellari dei loro plastidi appaiono intercalati da cospicui ammassi di globuli che, nella sezione, sono ora disposti in file multiple (figg. 3 e 4).

In alcuni cromocloroplasti adulti si può riconoscere anche una certa diminuzione della opacità, al microscopio elettronico, del sistema di lamelle; queste, tuttavia, non scompaiono mai completamente. Con il progredire dello sviluppo del cromocloroplasto diminuiscono invece in modo notevole le granulazioni dello stroma che assomigliano ai granuli di Palade; ne deriva che, a maturità, le lamelle stromatiche sembrano separate da ammassi di globuli, che hanno sostituito interamente o quasi, la sostanza stromatica. Questi globuli, benché in numero minore, si trovano anche nella parte più periferica del cromocloroplasto, a ridosso della membrana plastidiale. È infine da rilevare che, con l'aumento della quantità di globuli, tende a scomparire, nel plastidio, la differenza tra lamelle stromatiche e grani, cosicché il plastidio adulto appare attraversato da strati lamellari quasi uniformi.

CONCLUSIONI E RIASSUNTO.

L'esame al microscopio elettronico di sezioni ultrasottili di foglie verdi e progressivamente più rosse di *Selaginella helvetica* ha permesso di riconoscere le infrastrutture dei cromocloroplasti e di seguirne la formazione a partire dai cloroplasti. Tale metamorfosi è caratterizzata da una continua deposizione di globuli di carotinoidi che si dispongono tra gli strati lamellari del cloroplasto e a ridosso della sua membrana. Questo processo è accompagnato da una diminuzione della sostanza stromatica granulare e dalla progressiva attenuazione delle differenze fra grani e lamelle stromatiche.





Contrariamente a quanto è stato descritto per i cromoplasti di *Capsicum* [1] e di *Solanum* [3] – nei quali la formazione delle spicole submicroscopiche di carotina è preceduta da un rigonfiamento dei grani e dal riassorbimento del sistema di lamelle – e a differenza anche di quanto osservato [2] in *Ranunculus* – dove il passaggio da cloroplasti a cromoplasti è rapidissimo e accompagnato dalla scomparsa del sistema lamellare che viene sostituito da globuli di carotina – nei cromocloroplasti di *Selaginella* la metamorfosi dai cloroplasti è molto graduale e il depositarsi dei globuli di carotinoidi non è causa di profonde alterazioni del sistema lamellare.

Queste osservazioni giustificano il fatto che al microscopio ottico i cromocloroplasti si presentano costituiti da goccioline di pigmento rosso disperse in uno stroma verde, e fanno pensare che proprio il mantenimento della struttura lamellare sia condizione per la metamorfosi inversa, più volte osservata da vari Autori, da cromocloroplasti a cloroplasti.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. FREY-WYSSLING a. E. KREUTZER, « Journ. Ultrastr. Research », 1, 397-411 (1958).
- [2] A. FREY-WYSSLING a. E. KREUTZER, « Planta », 51, 104-114 (1958).
- [3] K. STEFFEN u. T. WALTHER, « Planta », 56, 640-670 (1957).
- [4] W. ROTHERT, « Bull. Acad. Sci. Cracovie », ser. B, 1-54 (1914).
- [5] R. SAVELLI, « Protoplasma », 29, 340-357 (1938).
- [6] F. M. GEROLA, F. CRISTOFORI e G. DASSÙ, « Caryologia », 13 (1960).
- [7] F. M. GEROLA, F. CRISTOFORI e G. DASSÙ, « Caryologia », 13 (1960).

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE

Fig. 1. – Cloroplasto di foglia verde (35.000 ×).

Fig. 2. – Cloroplasto nel quale sono già presenti dei globuli di carotinoidi, situati tra gli strati lamellari (35.000 ×).

Fig. 3. – Stadio di passaggio tra cloroplasto e cromocloroplasto. Sono già molto numerosi i globuli di carotinoidi (35.000 ×).

Fig. 4. – Cromocloroplasto adulto nel quale è mantenuta la struttura lamellare, pur avendosi un notevole addensamento di globuli di carotinoidi (85.000 ×).

Citologia vegetale. — *Osservazioni sulle infrastrutture dei cloroplasti di Selaginella helvetica* (*). Nota di FILIPPO M. GEROLA e GRAZIELLA DASSÙ, presentata (**) dal Socio S. TONZIG.

In una Nota preventiva [1] abbiamo riferito sulle infrastrutture e sull'origine dei cromocloroplasti di piante di *Selaginella helvetica* cresciute in ambiente arido e soleggiato. Per poter meglio indagare su tali strutture, che appaiono parzialmente discordanti da quelle osservate in *Selaginella Watsonii* [2], trasportammo le piante dal loro ambiente naturale nelle serre dell'Istituto Botanico dell'Università di Milano, mantenendole in coltura su torba.

L'esame al microscopio elettronico di sezioni ultrasottili ⁽¹⁾ di foglie verdi di queste piante ⁽²⁾, ci ha rilevato l'esistenza di cloroplasti con infrastrutture notevolmente differenti da quelle da noi [1] precedentemente osservate e descritte per le medesime piante. Senza voler ora discutere, le cause che possono aver determinato tali differenze di struttura (ciò che sarà argomento di altro lavoro), vorremmo qui dare qualche notizia preliminare sui caratteri strutturali di questi cloroplasti di *Selaginella helvetica*; tali caratteri, infatti, sono profondamente diversi da quelli di tutte le piante che sono state, da parte di tanti studiosi, sinora sottoposte ad indagine e trovano solo parziale riscontro in quanto osservato fuggacemente [2] in *Selaginella Watsonii*.

I principali aspetti per i quali i cloroplasti di *Selaginella helvetica* qui studiati differiscono da quelli a struttura apparentemente non dissimile dalla norma e da noi in precedenza descritti [1], sono i seguenti:

a) le lamelle non decorrono in maniera più o meno parallela all'asse longitudinale del plastidio, ma sono per lo più inclinate obliquamente ad esso (fig. 1), talora in modo tale da essere addirittura orientate secondo l'asse trasversale del plastidio. Anche più frequenti sono i plastidi a struttura ancora più anomala e nei quali è perduto il parallelismo tra strati di lamelle la cui disposizione è fortemente disordinata. Più precisamente, le lamelle sono disposte parallelamente in modo da formare come dei pacchi di diverso spessore, l'orientamento dei quali è fortemense diverso da quello di altri pacchi

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico dell'Università di Milano. Fotografie eseguite presso il Centro di Microscopia Elettronica del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Fissazione in acido osmico tamponato, a freddo, e inclusione in metacrilati, esattamente come venne da noi effettuato in precedenza [1].

(2) Le piantine, in settembre, al momento della fissazione, dopo circa tre mesi di coltura in serra, apparivano leggermente più delicate degli esemplari fissati in precedenza e cresciuti sempre *in situ*.

di lamelle dello stesso plastidio; e non è raro che da una zona, o da più zone, dello stesso plastidio divergano più pacchi di lamelle orientati secondo le più diverse direzioni (fig. 2);

b) la differenza tra lamelle stromatiche e dischi dei grani tende spesso ad attenuarsi o addirittura a scomparire, tanto che la sostanza stomatica interposta tra gli strati di lamelle appare molto fortemente ridotta;

c) i fasci di lamelle, anziché accostarsi fra loro verso le opposte estremità del plastidio, terminano in maniera per così dire indipendente a breve distanza dalla duplice membrana plastidiale o addirittura contro di essa, in qualsiasi punto della superficie del cloroplasto (fig. 3). Tra lamelle e membrana plastidiale, tuttavia, rimane quasi sempre un po' di sostanza stomatica nella quale, talora, le lamelle si ripiegano per breve tratto, quasi abbozzando un accostamento tra lamelle contigue.

Siffatti cloroplasti, caratterizzati da strutture tanto diverse da quelle dei cloroplasti delle altre piante, e di quelle stesse anche da noi descritte per le medesime piante di *Selaginella* [1], sembrano tuttavia collegati, da forme intermedie, ai plastidi strutturalmente normali. In alcune foglie, infatti, noi abbiamo potuto osservare plastidi che per un certo tratto avevano lamelle decorrenti regolarmente secondo l'asse longitudinale del plastidio, e che si riavvicinavano fra loro ad uno dei suoi poli, mentre verso l'estremità opposta esse assumevano una disposizione apparentemente anomala di lamelle terminanti a due a due a fondo cieco in prossimità della membrana.

Già abbiamo detto che non intendiamo impegnarci qui nella interpretazione delle strutture plastidiali che abbiamo succintamente descritto. Solo vogliamo far rilevare due cose:

a) l'esistenza di cloroplasti aventi due differenti tipi di struttura non può essere in alcun modo riavvicinata alla dualità di strutture osservata nel *Mais* [3]. Difatti i cloroplasti che, nel *Mais* sono caratteristici delle cellule più prossime alle nervature, differiscono da quelli « anomali » di *Selaginella* perché, pur essendo privi della caratteristica struttura granulare, conservano tuttavia il fondamentale orientamento parallelo e longitudinale delle lamelle, le quali si riavvicinano agli opposti poli del plastidio; ne deriva che in tali cloroplasti di *Mais*, ancorché essi appaiano privi di grani, è fondamentale conservata la fisionomia normale di tali organuli;

b) basandosi su osservazioni al microscopio ottico, Heitz [4] ha concluso che nei cloroplasti delle foglie adulte di *Selaginella* non è più possibile riconoscere una distinta struttura granulare, che è invece identificabile nei cloroplasti di foglie giovani. Effettivamente, alcune osservazioni da noi compiute su foglioline giovani ci hanno permesso di riconoscere che nei plastidi clorofilliani di *Selaginella helvetica*, fissati in stadi precoci di sviluppo, sono bene evidenti alcuni grani a struttura giovanile, collegati da strati di lamelle stromatiche. L'esistenza nelle foglie adulte (benché in piante in via di arrossamento) di cloroplasti a struttura apparentemente non dissimile dalla normale, dovrebbe peraltro escludere l'ipotesi che queste differenze di struttura siano imputabili unicamente alla diversa età del plastidio; ciò che, ovviamente,

non esclude una eventuale partecipazione di tale fattore nel determinare il risultato qui descritto.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

L'osservazione al microscopio elettronico di sezioni ultrasottili di foglie adulte di *Selaginella helvetica* (tratte da piante mantenute per alcuni mesi in serra) ha consentito di riconoscere la presenza di cloroplasti con infrastrutture notevolmente differenti da quelle che sono normali per le piante di altre specie e differenti persino da quelle - esse pure normali - descritte per i cloroplasti delle medesime piante di *Selaginella* [1] cresciute in condizioni naturali a 900 m.s.m. Il carattere precipuo di tali cloroplasti « anormali » consiste nel fatto che il sistema di lamelle non decorre parallelamente all'asse maggiore del plastidio, ma è costituito da fasci di lamelle orientati trasversalmente al plastidio o che addirittura divergono fra loro, secondo direzioni anche molto diverse. Le lamelle inoltre non tendono a ravvicinarsi ai due opposti poli del cloroplasto, come sarebbe la norma, ma si arrestano in prossimità della membrana plastidiale conservando il loro indipendente orientamento. Spesso, inoltre, le differenze tra lamelle stromatiche e grani sono, in questi cloroplasti, molto attenuate, e la sostanza stromatica granulare, che appare particolarmente abbondante nei plastidi di *Selaginella* a struttura normale, è così ridotta che la sua identificazione è talora resa problematica.

BIBLIOGRAFIA.

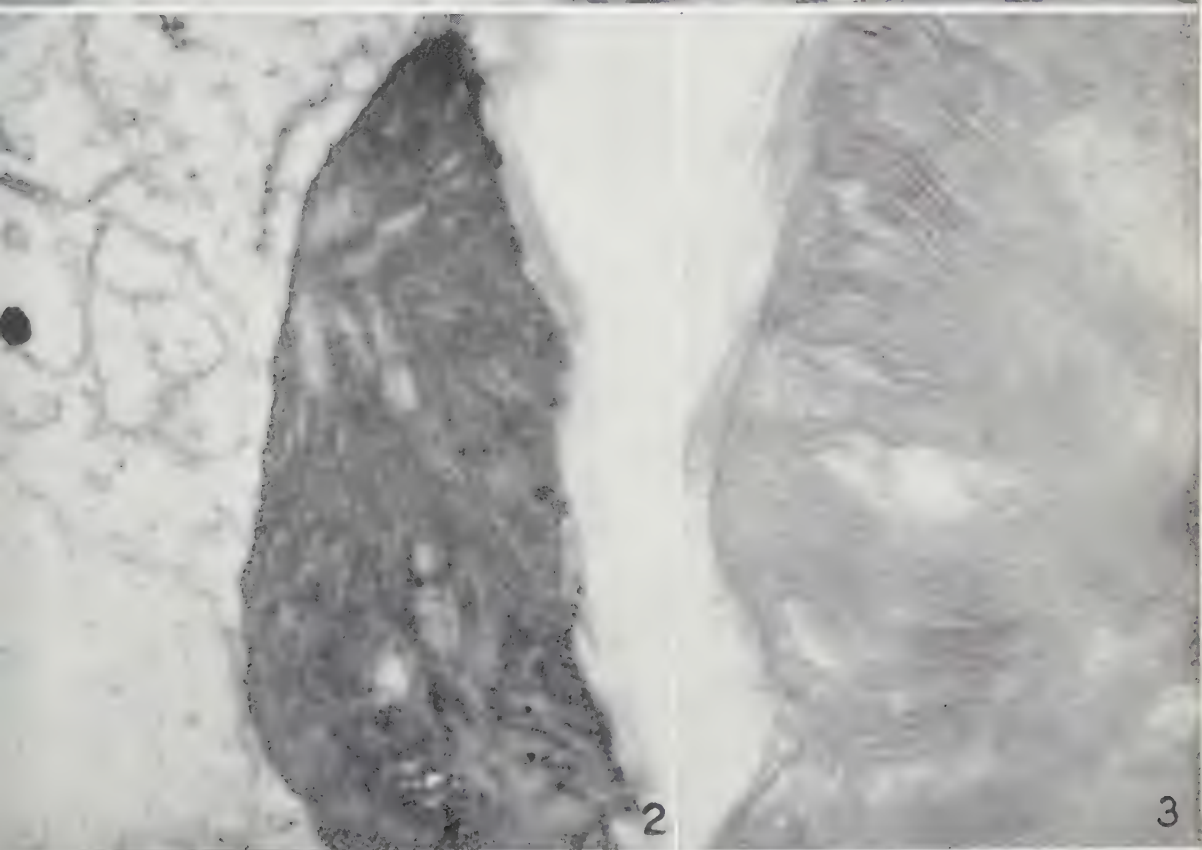
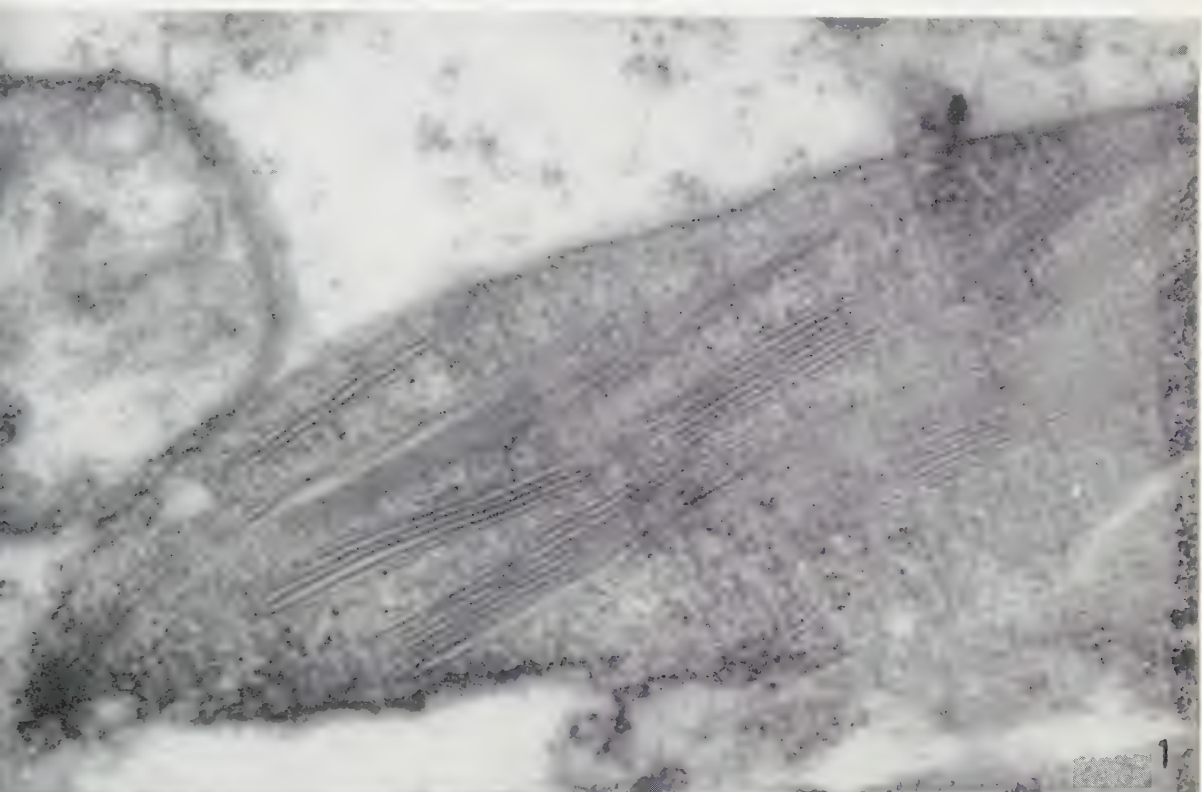
- [1] F. M. GEROLA e G. DASSÙ « Rendic. Acc. Naz. Lincei », questo fasc.
- [2] K. MÜHLETHALER, « Intern. Review Cytol. », 4, 197-220 (1955).
- [3] A. J. HODGE, J. D. McLEAN e F. V. MERCER, « Journ. Biophys. a. Biochem. Cytol. », 1, 605-614 (1955).
- [4] E. HEITZ, « Pflanz. », 26, 134-156 (1936).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fig. 1. - Cloroplasto di *Selaginella* con orientamento obliquo del sistema lamellare. Nel citoplasma vi sono alcune formazioni ergastoplasmiche. I mitocondri non hanno creste molto sviluppate (85.000 \times).

Fig. 2. - Cloroplasto di *Selaginella* con gruppi di lamelle divergenti fra loro secondo varie direzioni (20.000 \times).

Fig. 3. - Porzioni di cloroplasti con lamelle che terminano fra di loro indipendenti, in tutta prossimità della membrana plastidiale (80.000 \times).





Zoologia (Anatomia). — *Contributo alla conoscenza della innervazione del canale alimentare di Sepia officinalis* (*). Nota di PASQUALE GRAZIADEI, presentata (**) dal Socio A. PENSA.

Riferisco in questa Nota i primi risultati di ricerche compiute sul canale alimentare di *Sepia officinalis*, nell'intento di precisare nei suoi aspetti morfologici essenziali il suo corredo nervoso. I preparati di stomaco ed intestino oggetto di queste ricerche vennero allestiti con i comuni metodi istologici e con i metodi di impregnazione argentea di Bielschowsky-Gros e Bielschowsky-Palumbi.

La parete di entrambe le porzioni, gastrica ed intestinale, sono costituite da una tonaca muscolare complessa (uno strato circolare esterno, uno longitudinale medio ed uno interno plessiforme con fibrocellule orientate secondo diversi piani) e da un epitelio che ne riveste la superficie interna. Nello stomaco, a funzione triturante, l'epitelio prismatico monostratificato è ricoperto da una cuticola di spessore rilevante che può raggiungere i 200-300 micron. L'intestino ha epitelio batiprismatico pluriseriato con cellule provviste alla estremità libera di un orletto ciliato ed alcune caliciformi.

Nelle lamine muscolari dello stomaco e dell'intestino si può dimostrare un ricco corredo nervoso che si compone di fasci di fibre di calibro modesto, tutte nettamente impregnate dall'argento, che si dispongono a formare un fitto ed inestricabile intreccio fra le lamine muscolari. Tale intreccio nervoso acquista in numerosi punti caratteri di estrema finezza rivelando aspetti plessiformi o retiformi di notevole complessità. Mi sembra meriti di essere rilevato che nella muscolatura di questi visceri non ho sin'ora riscontrato fibre nervose di diametro cospicuo e quindi nemmeno gigantesco, come ho invece potuto osservare nella muscolatura somatica di questi Decapodi.

La porzione più fine di tali intrecci di fibre che si distribuisce alla muscolatura ha però notevole analogia con i quadri già illustrati nella muscolatura somatica di questi Invertebrati. Anche nella muscolatura del canale alimentare si nota un complesso e fine intreccio che si presenta spesso di difficile risoluzione nei preparati argentei. In numerosi punti del preparato si può però osservare che alcune fibre nervose particolarmente fini prendono più definiti rapporti con l'elemento contrattile. Si tratta in questi casi di espansioni grappolari o digitiformi nelle quali le singole fibre nervose si espandono formando complesse strutture localizzate in zone circoscritte di qualche fibrocellula muscolare. Tali aspetti giustificano la supposizione trattarsi di formazioni a carattere terminale (vedi fig. 1).

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Studio della Anatomia del Sistema Nervoso della Università di Pavia (Direttore: prof. A. Pensa).

(**) Nella seduta del 14 novembre 1959.

Oltre al corredo nervoso che si esaurisce nella muscolatura e che non presenta apprezzabili differenze nelle due porzioni considerate del canale alimentare (stomaco ed intestino) ho potuto dimostrare una seconda categoria di fibre nervose che per il loro destino e comportamento può essere ritenuta diversa dalla prima. Si tratta di fascetti di fibre in genere molto esili, costituiti da poche unità che, dopo avere attraversato la parete muscolare del canale alimentare conservando una certa indipendenza rispetto alle fibre nervose destinate alla muscolatura, si distribuiscono all'epitelio di rivestimento. Queste hanno carattere un pò diverso nello stomaco e nell'intestino.

Nello stomaco i fascetti nervosi destinati all'epitelio si riconoscono, nel loro decorso intramuscolare, oltreché per il loro orientamento prevalente in direzione dell'epitelio stesso, anche per essere di norma accollati ai vasi e per la loro finezza. I rapporti di questo sistema di fibre con i vasi di ogni calibro sembra non essere casuale. Attorno alle pareti di questi formano infatti plessi di diversa consistenza e la finezza di alcune loro porzioni induce a credere che in parte si esauriscano proprio sulla parete dei vasi. Tali fascetti nervosi una volta giunti in prossimità dell'epitelio che riveste la cavità dello stomaco si scambiano numerosi elementi fibrillari formando sotto l'epitelio una fine ed estesa arborizzazione. Da questa si innalzano fibre isolate ma più spesso fascetti di fibre che, raggiunto l'epitelio, vi penetrano per distribuirsi fra le sue cellule. I tagli condotti perpendicolarmente alla superficie epiteliale vi dimostrano un fittissimo e ininterrotto plesso nervoso che, originatosi dai vari fascetti di fibre penetrati nell'epitelio, si dispone entro di questo a formare festoni di ineguagliabile finezza ed eleganza (fig. 2). Le sezioni condotte tangenzialmente alla superficie epiteliale ed interessanti lo strato epiteliale stesso dimostrano come questo plesso compenetri tutto lo strato epiteliale dando luogo a maglie strette che avvolgono i singoli elementi cellulari. Entro l'epitelio non mi è stato sin'ora possibile reperire formazioni nervose aventi carattere di corpuscoli terminali né cellule nervose sensoriali. Poiché l'epitelio che riveste la superficie interna dello stomaco è ricoperto da una cuticola di notevole spessore che viene verosimilmente elaborata dalle cellule epiteliali stesse, mi è sembrato giustificato attribuire al plesso nervoso intraepiteliale una funzione eccito-secretrice.

Il reperto singolare dello stomaco mi ha indotto a continuare le ricerche nella porzione successiva del canale alimentare, nell'intestino il cui epitelio ha funzione prevalentemente assorbente mentre la digestione chimica invece sarebbe sostenuta oltreché dalle ghiandole salivari, dall'epatopancreas. Orbene nell'intestino l'epitelio di rivestimento è pluriseriato, batiprismatico. Anche qui si riscontra, nella muscolatura, un corredo nervoso perivasale dal quale si differenziano fascetti che formano alla base dell'epitelio un finissimo plesso nervoso che si adatta intimamente alla lamina basale dell'epitelio. Fibrille molto fini si staccano da questo plesso per attraversare la lamina basale e penetrare nell'epitelio dove la loro distribuzione ed i loro rapporti sono meno rilevanti che nello stomaco e limitati strettamente alla porzione

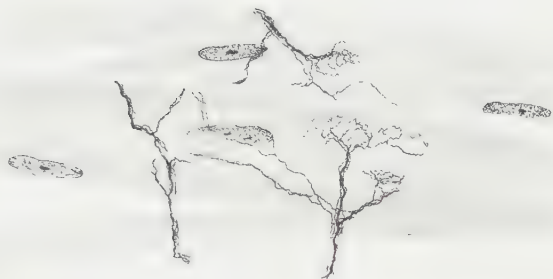


Fig. 1

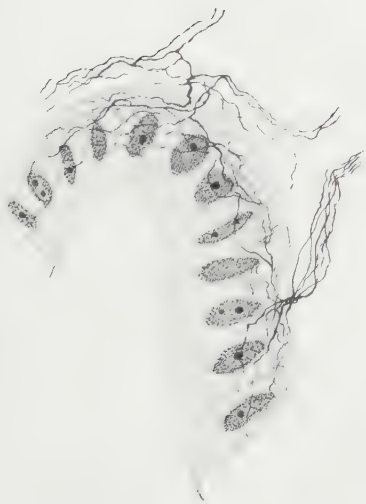


Fig. 2

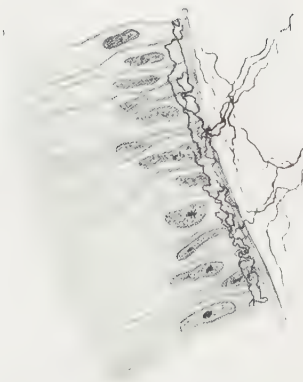


Fig. 3

delle cellule che prende impianto sulla lamina basale (fig. 3). Senza escludere per queste fibre una funzione eccito-secretrice, penso che abbiano anche un altro compito effettore e che questo sia in rapporto con la funzione di assorbimento attribuita allo epitelio.

I fatti ora esposti di una ricca innervazione delle tonache che costituiscono le pareti dello stomaco e dell'intestino dimostrano una certa indipendenza, almeno morfologica, fra il corredo nervoso che si distribuisce alla muscolatura e quello che, con decorso in un primo tempo satellite ai vasi, si distribuisce e si esaurisce negli epiteli apportando loro stimoli per le loro funzioni.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fig. 1. — Particolare del corredo nervoso che si distribuisce alla muscolatura del canale alimentare di *Sepia*. Alcune fibre nervose si espandono con delicate formazioni fibrillari su zone circoscritte di singole fibrocellule muscolari, prendendo con ciascuna singolari rapporti di tipo terminale.

Fig. 2. — Epitelio prismatico monostratificato che riveste la superficie interna dello stomaco nel quale si rivela un fitto intreccio di fini fibre nervose. A questa struttura plesiforme intraepiteliale viene attribuita una funzione eccito-secretrice.

Fig. 3. — Epitelio batiprismatico pluriseriato che riveste la superficie interna dello intestino di *Sepia*. Il corredo nervoso che si distribuisce a questo epitelio prende con le cellule dell'epitelio stesso rapporti di minor complessità di quanto avviene nello stomaco. Il corredo nervoso è strettamente localizzato alla porzione affatto basale delle cellule epiteliali.

Zoologia. — *Gonocorismo stabile, gonocorismo labile ed ermafroditismo in Asteroidi dell'Atlantico e del Mediterraneo.* Nota di GIUSEPPE COGNETTI^(*) e ROBERT DELAVAUT^(**), presentata^(***) dal Socio G. COTRONEI.

È ormai generalmente noto che *Asterina gibbosa* e *Asterina pancerii* sono due specie ermafrodite, la prima proterandrica, la seconda proteroginica. In ambedue le specie dopo ogni deposizione si ha un ritorno sia pure fugace alla fase maschile molto più accentuato in *A. gibbosa*. Le *Asterina* presentano quindi un'alternanza di fasi maschili e femminili (Cognetti^(1, 2)).

In *A. gibbosa* si è osservata (Cuenot⁽³⁾, Bacci⁽⁴⁾) l'esistenza di due razze sessuali una vivente nella Manica e l'altra nel Mediterraneo. Nella razza atlantica gli individui invertono tutti il sesso a un'età ben definita, nella razza mediterranea invece la fase maschile è di durata diversa e talvolta può mancare del tutto. L'interpretazione genetica data a questo fenomeno è che gli individui delle popolazioni del Mediterraneo siano dotati di genotipi molto differenziati come ad esempio quelli analizzati dal Bacci⁽⁵⁾ in *Ophryotrocha*, mentre gli individui atlantici presentino genotipi molto meno differenziati. I primi sono stati inclusi fra gli ermafroditi non bilanciati, i secondi fra gli ermafroditi bilanciati. Questa interpretazione portò all'ipotesi secondo la quale la specie proteroginica *Asterina pancerii* si sia segregata da genotipi della *gibbosa* in cui i fattori femminili appaiono prevalenti (Cognetti⁽⁶⁾). In *A. pancerii* quindi la variabilità sessuale è assai minore e può essere considerata come una specie ermafrodita bilanciata cioè a variabilità sessuale ridotta, in cui prevalgono i fattori genetici femminili. Il fenomeno del fugace ritorno alla mascolinità dopo la deposizione delle uova, prova d'altra parte che nel genotipo della *pancerii* esistono ancora dei fattori maschili i quali, benché debolmente, esercitano ancora un'azione sull'orientamento sessuale della gonade svuotata.

Da nostre ricerche effettuate nell'Atlantico e nel Mediterraneo e da quelle di precedenti Autori^(7, 8) risulta poi che nelle popolazioni di *Echi-*

(*) Istituto di Zoologia della Università di Modena.

(**) Laboratoire de Biologie animale S.P.C.N. Orsay.

(***) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) G. COGNETTI, « Boll. Zool. Napoli », vol. 23, 275-277 (1956).

(2) G. COGNETTI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », vol. 24, 325-327 (1958).

(3) L. CUENOT, « Zool. Anz. », vol. 21, 273-279 (1889).

(4) G. BACCI, « Experientia », vol. 7, 31 (1951).

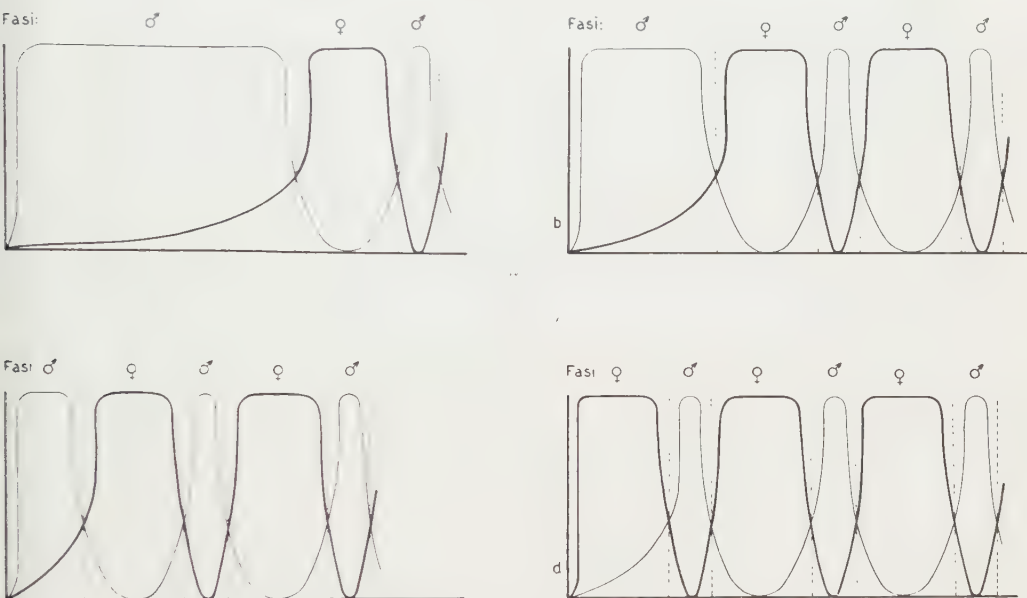
(5) G. BACCI, « Pubbl. Staz. Zool. Napoli », vol. 26, 110-137 (1955).

(6) G. COGNETTI, « Boll. Zool. Napoli », vol. 21, 77-80 (1954).

(7) G. RETZIUS, « Biol. Untersuch. », vol. 16, 69-72 (1911).

(8) P. BUCHNER, « Zool. Anz. », vol. 38, 315-319 (1911).

naster sepositus, *Marthasterias glacialis* e *Asterias rubens*, pur prevalendo il gonocorismo, si verificano taluni casi di ermafroditismo che peraltro è poco accentuato negli individui che lo manifestano: nelle gonadi femminili si ha spermatogenesi solo in alcuni punti e nelle gonadi maschili possono trovarsi rari ovociti. Non mancano però individui con gonadi completamente ermafrodite. Esiste quindi in queste specie una certa eterogeneità dei fenotipi sessuali che fa pensare ad una corrispondente variabilità genetica.



Alternanza di fasi nei fenotipi sessuali di *Asterina gibbosa* e *A. pancerii*

Fig. 1.

È poi interessante notare che nelle popolazioni di *Echinaster sepositus* del Golfo di Napoli gli individui che presentano tali casi di ermafroditismo sono circa il 23 % mentre in altre zone come sulle coste di Livorno e di Porto Torres in Sardegna, la percentuale è risultata assai minore (3-4 %) in individui esaminati alla stessa stagione (Delavault e Cognetti⁽⁹⁾). In *Echinaster sepositus* esistono quindi popolazioni la cui variabilità sessuale si esprime in modo diverso perfino nei riguardi di quelle che prima apparivano manifestazioni di ermafroditismo accidentale.

Negli individui di varie specie di *Astropecten* del Mediterraneo (*A. platyacanthus*, *A. johnstoni*, *A. aurantiacus*, *A. bispinosus*) e di *Henricia sanguinolenta* dell'Atlantico esaminate a centinaia di esemplari non abbiamo mai constatato fenomeni di ermafroditismo. Anche in *Coscinasterias tenuispina* i sessi sono sempre separati (Cognetti e Delavault⁽¹⁰⁾). Sembrerebbe quindi che nell'ambito di queste specie si sia raggiunta una maggiore uni-

(9) R. DELAVAUT e G. COGNETTI, «C.R. Ac. Sc. Paris», vol. 245, 2545-2547 (1957).

(10) G. COGNETTI e R. DELAVAUT, «Mon. Zool. It.», vol. 66, 1-5 (1958).

formità dei genotipi sessuali nell'ambito di ciascun sesso, cioè un gonocorismo stabile.

Volendo dare un'illustrazione grafica al fenomeno del differenziamento del sesso negli individui delle specie considerate possiamo indicare l'andamento delle fasi maschili e di quelle femminili con delle curve che rappresentino la produzione nel tempo di elementi germinali dei due sessi e che potrebbero anche dare un'idea delle variazioni quantitative di ipotetiche sostanze prodotte dai fattori F ed M, secondo il noto schema del Goldsch-

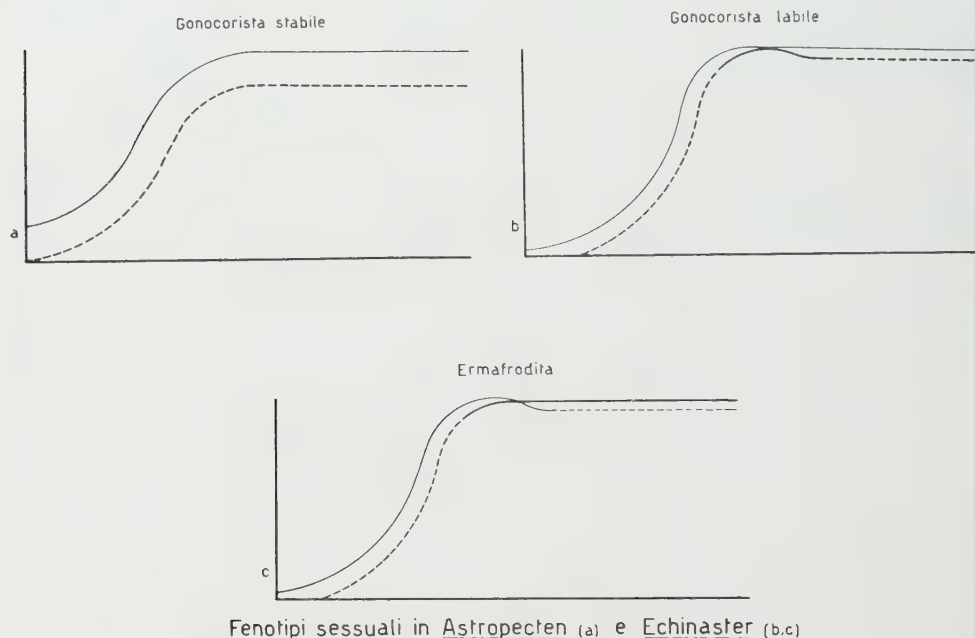


Fig. 2.

midt⁽¹¹⁾. Il punto in cui le curve si incrociano rappresenta il momento dell'inversione sessuale corrispondente grosso modo al punto di viraggio, le aree delimitate dalle linee tratteggiate verticali rappresentano la durata delle fasi maschili e di quelle femminili.

I diagrammi *a, b, c, d* della fig. 1 illustrano la produzione degli elementi germinali eterologhi nel corso del differenziamento della gonade in vari fenotipi di *Asterina gibbosa* e in *A. pancerii*. Le orizzontali indicano genericamente l'età dei diversi fenotipi sessuali, le verticali indicano il grado di maturazione. La linea sottile che si riferisce al sesso maschile e che chiamerò curva M copre aree diverse nei diversi fenotipi con aree massime in *a*, minime in *d*. La linea F più spessa appare meno variabile. In tutti e quattro i diagrammi le aree comprese fra le curve F ed M indicano rispettivamente l'inizio della

(11) Data l'estrema variabilità messa in evidenza i fattori indicati brevemente come F ed M si debbono naturalmente considerare come indicativi di numerosi geni.

spermatogenesi durante la fase femminile e della ovogenesi durante la fase maschile.

I quattro schemi *a-d* si riferiscono alle popolazioni di *Asterina gibbosa* del Mediterraneo in cui i fenotipi *a* e *d* sono meno numerosi rispetto a *b* e *c*. Lo schema *d* rappresenta inoltre la condizione sessuale predominante nelle popolazioni di *Asterina pancerii*. Si comprende dunque come in casi di ermafroditismo con alternanza di fasi sessuali rimangano perfettamente valide le nozioni di ermafroditismo bilanciato e non bilanciato.

Nei diagrammi rappresentanti il comportamento delle gonadi dei fenotipi sessuali ermafroditi di *Echinaster sepositus* e *Marthasterias glacialis* (fig. 2 *b, c*) le curve continue sottili o spesse rappresentano lo svolgimento della spermatogenesi o ovogenesi mentre il tratto di curva continua sottostante rappresenta la comparsa degli elementi sessuali eterologhi quali si osservano nei casi descritti. La curva tratteggiata schematizza poi in continuazione di quest'ultima l'ipotetico svolgimento delle reazioni F oppure M che porta alle manifestazioni di spermatogenesi o di ovogenesi già descritte.

In *Astropecten* e *Coscinasterias* (fig. 2 *a*) la curva sottostante è soltanto ipotetica e viene messa a maggiore distanza dall'altra curva in quanto si ritiene che le differenze nella produzione di sostanze F e M siano maggiori fra le specie costantemente gonocoriche che fra quelle che danno esempi di ermafroditismo. (Per comodità di rappresentazione grafica gli assi orizzontali rappresentano durate di tempo inferiori a quelle indicate nei diagrammi della fig. 1).

In base alle nostre ricerche e a quelle dei precedenti Autori, possiamo affermare dunque che nel gruppo degli Asteroidi esistono tre condizioni sessuali prevalenti: vi sono cioè specie rigidamente gonocoriche (*Astropecten bispinosus*, *A. platyacanthus*, *A. johnstoni*, *A. aurantiacus*, *Coscinasterias tenuispina*, *Henricia sanguinolenta*), specie nettamente ermafrodite (*Asterina pancerii*, *A. gibbosa*) e specie che presentano quello che possiamo definire un gonocorismo labile (*Echinaster sepositus*, *Marthasterias glacialis*).

In conclusione i dati finora disponibili possono farci supporre che dagli ermafroditi non bilanciati siano evolute popolazioni a ermafroditismo bilanciato (*Asterina pancerii*, popolazioni atlantiche di *A. gibbosa*) e al tempo stesso siano derivate specie gonocoriche per eliminazione dei genotipi ermafroditi. Le specie a gonocorismo labile rappresentano forse un termine intermedio della evoluzione da ermafroditismo non bilanciato a gonocorismo.

Entomologia. — *Particolare costituzione degli organi genitali esterni nei maschi dei Betidi (Insecta - Ephemeroidea)* ^(*). Nota di MARTA GRANDI, presentata ^(**) dal Socio G. GRANDI.

Gli organi genitali maschili degli Efemeroidi sono stati più volte oggetto di studio da parte degli Autori ⁽¹⁾. Tuttavia la riduzione dei peni nei Betidi è rimasto un fatto cui solo pochi accennano ed in termini assai generici.

Da qualche tempo io ho intrapreso un lavoro di morfologia e di anatomia comparata su gli organi copulatori maschili degli Efemeroidi, e sono riuscita ad approfondire la particolare costituzione che caratterizza la famiglia dei Betidi.

Credo pertanto che valga la pena di pubblicare in questa nota preventiva i principali reperti posti in luce.

Come risulta dagli studi degli Autori citati e dalle mie osservazioni, gli organi copulatori maschili degli Efemeroidi constano, nel caso più generale, dei gonostili e dei peni.

I gonostili, che servono ad afferrare la femmina durante l'accoppiamento, sono appendici assai mobili, di solito digitiformi, ricurve, variamente sviluppate e costituite, salvo eccezioni, di tre o quattro articoli. Esse si articolano ad una piastra trasversale, situata dietro il 9° urosterno, più o meno distinta da questo e chiamata stiligero. Per unanime interpretazione dei morfologi stiligero e gonostili sono omologabili alle appendici addominali dei Tisanuri, che risultano costituite da una parte prossimale, il coxite o coxopodite e da una distale, lo stilo. Per la funzione che queste parti compiono negli Efemeroidi, i coxiti possono essere chiamati gonocoxiti ⁽²⁾ e gli stili gonostili. I primi, più o meno completamente fusi insieme, formano lo stiligero, la cui origine pari è chiaramente manifesta in moltissime forme dell'ordine. Lo stiligero contiene due grossi fasci di muscoli che

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Entomologia dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Cito qui i lavori più recenti e di maggiore interesse: H. T. SPIETH, *The phylogeny of some mayfly genera*, « Jour. New York Ent. Soc. », 41, pp. 55-86, 327-391, tav. XVI-XXIX (1933); M. A. H. QADRI, *On the development of the genitalia and their ducts of Orthopteroid Insects*, « Trans. R. Ent. Soc. London », 90 (6), pp. 121-175, 17 figg. (1940); A. H. LEVY, *The male genitalia of Ephemerida*, « Jour. New York Ent. Soc. », 56, n. 1, pp. 25-37, tav. III e IV (1948); J. F. GUSTAFSON, *The origin and evolution of the genitalia of the Insecta*, « Microent. », 15, pp. 35-67, figg. 21-29 (1950); P. BRINCK, *Reproductive system and mating in Ephemeroptera*, « Opusc. Ent. », 22, 37 pp., 14 figg. (1956); A. NIELSEN, *On the evolution of the genitalia in male insects*, « Ent. Medd. », 28, n. 1-2, pp. 27-57, 4 figg. (1957); R. E. SNODGRASS, *A revised interpretation of the external reproductive organs of male insects*, « Smiths. Misc. Coll. », 135, n. 6, 60 pp., 14 figg. (1957).

(2) Vedi GUSTAFSON, op. cit.

vanno ad inserirsi alla base dei gonostili e ne determinano i movimenti. I gonostili non hanno muscoli intrinseci.

I peni sono organi pari situati di regola dorsalmente allo stiligero e ventralmente ai paraprocti. Gli Autori li ritengono derivati dal 10° urosterno. Guardando l'addome dal ventre si vedono sporgere, di solito, dal margine posteriore dello stiligero. Possono avere forma e consistenza varia ed essere più o meno completamente fusi insieme, ma sono percorsi, di regola, dai due deferenti che si aprono separatamente alle loro estremità distali. Più di rado i deferenti sboccano alla loro base. In tutti i casi i gonopori sono tipicamente pari. Prossimalmente i peni presentano una zona sclerificata formante due piastre pari, ovvero un'unica piastra trasversa (di forma, consistenza e sviluppo assai vari) detta piastra peniale⁽³⁾, la quale si continua lateralmente con due bracci, o bracci peniali, pure sclerificati, le cui estremità distali raggiungono gli angoli posteriori del 9° urotergo. Tali formazioni risultano pertanto contenute nel 9° urite. La piastra e i bracci peniali possono dare inserzione a muscoli che raggiungono il 9° urosterno e il 9° urotergo. I peni contengono o no muscoli.

Vediamo ora in che modo le costituzioni dei Betidi si discostano da quelle sopra descritte. Ho preso in esame diverse specie⁽⁴⁾ dei tre generi più diffusi in Europa, *Cloëon* Leach, *Centroptilum* Etn. e *Baëtis* Leach⁽⁵⁾. I risultati delle mie ricerche si possono riassumere come segue.

In tutte le specie considerate, i gonocoxiti non sono fusi in modo da formare un'unica piastra, ma mantengono la loro indipendenza e si presentano come due tozzi e robusti articoli subcilindrici. Prendono origine da una ridotta regione membranosa, situata dietro il 9° urosterno e di solito non molto bene distinta da questo. Contengono, come di regola, un grosso fascio di muscoli che si inserisce al primo articolo dei gonostili. Non esiste dunque uno stiligero in forma di piastra trasversa, come nella maggior parte degli altri Efemeroidei, ma si può dare il nome di stiligero al complesso dei due gonocoxiti e della regione membranacea dalla quale essi sorgono. Poiché i gonocoxiti restano distinti e mantengono l'aspetto di un articolo basale, essi vengono di solito considerati come il 1° articolo dei gonostili, mentre, come si è detto, risultano omologhi allo stiligero degli altri Efemeroidei.

(3) Secondo SNODGRASS (op. cit.), la piastra dei peni rappresenta il 10° urosterno, poiché vi si attaccano muscoli provenienti dal 9° urosterno.

(4) Le specie studiate sono: *Cloëon dipterum* L., *C. praetextum* Bgtss., *C. languidum* Grnd. M., *Centroptilum luteolum* Müll., *C. pennulatum* Etn., *Baëtis Principii* Grnd. M., *B. vernus* Curt., *B. muticus* Burm., *B. gemellus* Etn., *B. Grandii* Grnd. M., *B. pseudatrebatinus* Grnd. M., *B. venustulus* Etn.

(5) Il gen. *Procloëon* Bgtss. comprende poche specie ed è così affine a *Cloëon* Leach da risultare assai difficilmente discriminabile. Il gen. *Pseudocentroptilum* Bog. è noto finora solo della Romania. Considerando la notevole uniformità di costituzione (in seno alle singole famiglie) degli organi presi in esame, ritengo che lo studio di queste specie, quando verrà fatto, non potrà probabilmente aggiungere nulla di molto notevole ai reperti qui esposti. Anche i pochi cenni che gli Autori fanno su Betidi europei ed esotici confermano l'asserto.

Così quello che gli Autori indicano nei Betidi come 2° articolo è omologo al 1° delle altre specie, ecc. È opportuno pertanto chiamare col nome di gonocoxiti gli articoli prossimali e considerare come 1°, 2°, e 3° articolo dei gonostili quelli che seguono.

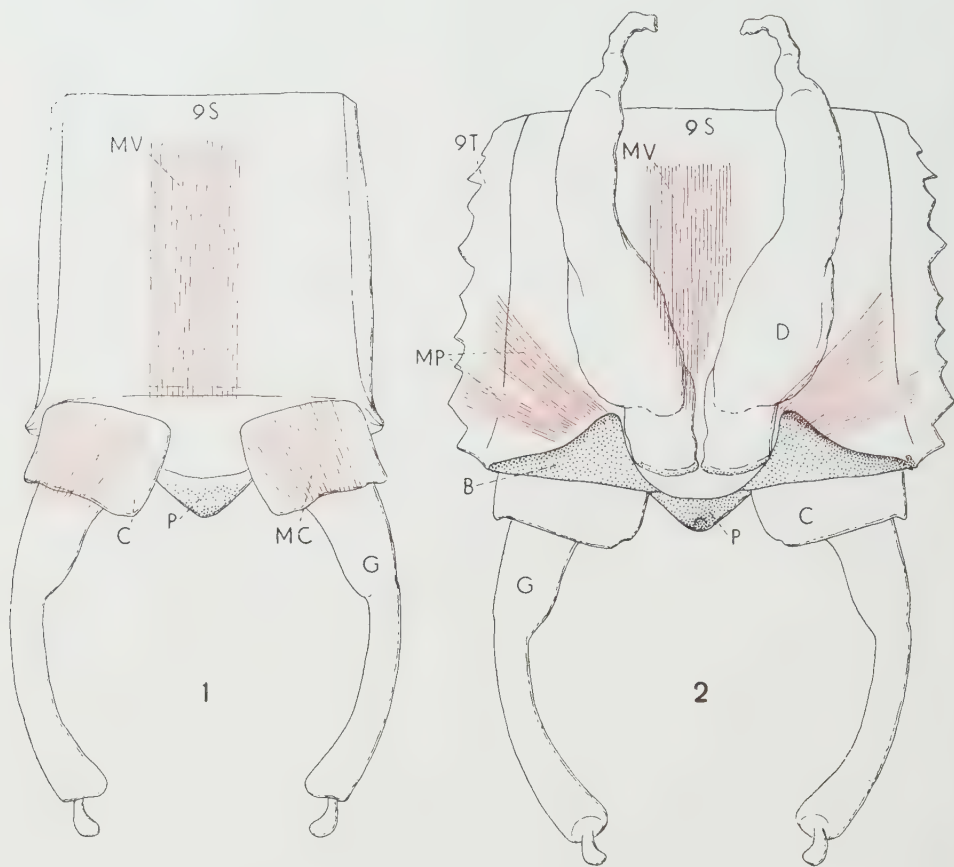


Fig. 1. - *Cloëon dipterum* L. Immagine ♂.

1. Nono urite e organi copulatori veduti ventralmente. - 2. Nono urosterno isolato dalle restanti parti dell'urite e organi riproduttori veduti dal dorso, internamente: B, bracci peniali; C, gonostili; D, deferenti; G, gonocoxiti; MC, muscoli estrinseci dei gonostili (veduti per trasparenza); MP, muscoli peniali; MV, muscolo longitudinale ventrale (per trasparenza nella fig. 1); P, organo peniale impari; 9 S, nono urosterno; 9 T, nono urotergo.

In tutte le specie studiate i peni sono variamente e spesso estremamente ridotti nei confronti degli altri rappresentanti dell'ordine. Non si trovano mai peni pari, ma talvolta essi mancano del tutto, almeno come organi a sé oppure sono rappresentati da una ridotta formazione impari. Il comportamento a questo riguardo non è dunque uniforme.

Nelle specie esaminate dei generi *Cloëon* Leach e *Centroptilum* Etn. esiste, dorsalmente allo stiligero, una formazione trasversale, più o meno scler-

rificata, formazione che talora resta totalmente nascosta dallo stiligero stesso, per chi guarda l'addome dal ventre (per esempio in *Cloëon languidum* Grnd. M.) talora ne sporge caudalmente. In quest'ultimo caso la formazione peniale può mantenere la facies di una fascia trasversa e sporgere dallo stiligero con una porzione mediana posteriore più o meno grande, come accade in *Cloëon practextum* Bgtss. e in *Centroptilum pennulatum* Etn., oppure può svilupparsi a forma di cono e presentarsi perciò nettamente prominente fra i due gonocoxiti, come avviene in *Centroptilum luteolum* Müll. e in *Cloëon dipterum* L. ⁽⁶⁾. In tutti i casi la formazione si continua lateralmente con due bracci (bracci peniali) notevolmente sclerificati, appiattiti e di larghezza varia (in *Cloëon dipterum* L. assumono una forma triangolare), che distalmente si mettono in rapporto con la parte prossimale esterna dei gonocoxiti e con gli angoli posteriori del 9° urotergo. Da ciascuno di tali bracci si diparte un muscolo diretto in avanti, che va ad inserirsi nella parte laterale o antero-laterale del 9° urosterno ed uno, più breve ed esile, diretto latero-dorsalmente, che va ad inserirsi nella zona postero-laterale del 9° urotergo. I deferenti raggiungono separatamente la parte centrale della formazione peniale sopra descritta, per aprirsi ventralmente davanti, o antero-lateralmente, alla stessa. Questa dunque è omologabile ai peni degli altri Efemeroidei, sia perché riceve i deferenti, sia per la sua posizione, compresa fra lo stiligero ed i paraprocti, sia infine per la presenza dei bracci peniali. Concludendo, i peni nei generi *Cloëon* Leach e *Centroptilum* Etn. sono ridotti ad una modesta formazione impari mediale a forma di fascia o di cono e ai due bracci peniali, che mantengono la costituzione consueta.

Le sette specie del genere *Baëtis* Leach da me studiate mostrano una notevole uniformità di comportamento. Solamente in *B. muticus* Burm. si trova una formazione trasversale abbastanza sclerificata, che riceve nella sua parte centrale i deferenti, simile a quella descritta per i generi di cui sopra. In tutti le altre non esiste alcun organo che possa ricondursi ai peni propriamente detti. Sono invece presenti due sclerificazioni che, almeno per la loro posizione e per i muscoli che vi si inseriscono, ricordano i bracci peniali. Si tratta infatti di due bracci fortemente sclerificati, piegati quasi ad angolo retto e situati ventralmente entro il 9° urite, presso lo stiligero, così che, guardando l'addome dal lato ventrale, si vedono per trasparenza. Le loro estremità laterali prendono rapporto con la parte prossimale laterale dei gonocoxiti e con gli angoli posteriori del 9° urotergo. Le loro estremità mediali vengono a trovarsi presso il margine prossimale mediale dei gonocoxiti e si accostano quindi alla parte membranosa mediana dello stiligero. Ciascuno dei bracci dà inserzione a due muscoli in tutto simili a quelli descritti sopra per i generi *Cloëon* Leach e *Centroptilum* Etn. I due deferenti aderiscono con la loro estrema porzione caudale alla parte mediale dei bracci (quella diretta in senso postero-mediale) e terminano

(6) In questa specie la formazione peniale qui descritta viene chiamata dai sistematici « peniscover ».

all'estremità di questi, aprendosi nella zona membranosa che resta fra i due gonocoxiti ⁽⁷⁾.

Concludendo, nella maggior parte delle specie del gen. *Baëtis* Leach non esistono organi peniali esterni; i deferenti terminano separatamente sulla regione centrale dello stiligero e le loro porzioni posteriori risultano semplicemente sostenute da bracci sclerificati. Questi possono tuttavia, per i loro caratteri, ricondursi ai bracci peniali degli altri Efemeroidei.

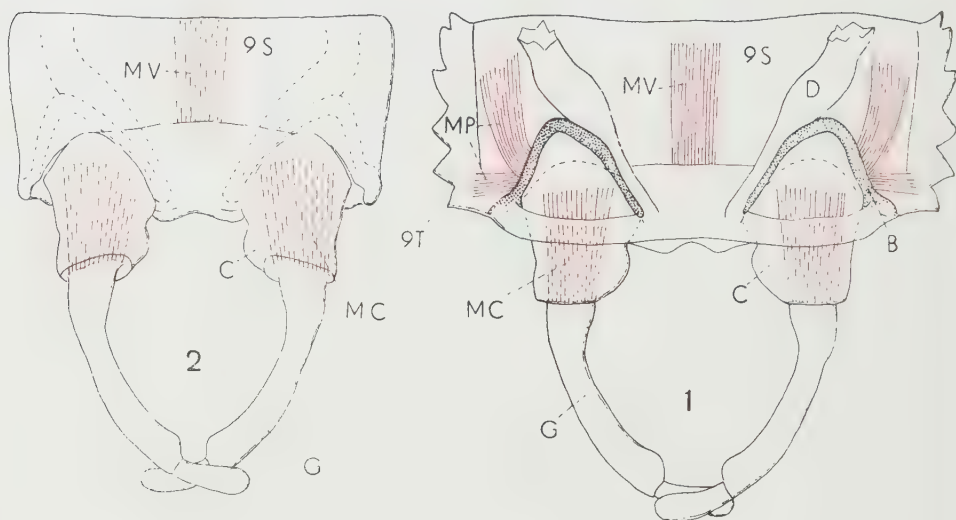


Fig. 2. - *Baëtis pseudatrebatinus* Grnd. M. Immagine ♂.

1. Nono urite e organi copulatori veduti ventralmente. - 2. Nono urosterno isolato dalle restanti parti dell'urite e organi copulatori veduti dal dorso, internamente: B, bracci peniali; C, gonocoxiti; D, porzione posteriore dei deferenti; G, gonostili; MC, muscoli estrinseci dei gonostili (veduti per trasparenza); MP, muscoli peniali; MV, muscolo longitudinale ventrale (per trasparenza nella fig. 1); 9 S, nono urosterno; 9 T, nono urotergo.

È naturale porsi ora la domanda se le costituzioni proprie dei Betidi siano da ritenersi primitive o secondarie nei confronti di quelle delle altre specie dell'ordine. Senza potere assumere, per il momento, una posizione definitiva riguardo a tale problema si può tuttavia osservare che la presenza dei gonocoxiti distinti parrebbe primitiva relativamente alla formazione di una piastra unica, mentre nessun indizio può farci arguire se l'assenza

(7) Non risultano aperture definite dei due deferenti all'esterno. Si può supporre che i movimenti dei bracci peniali in senso antero-posteriore (determinati dai muscoli di cui si è detto) provochino la rottura della parte mediana membranosa dello stiligero. Il processo non sarebbe nuovo negli Efemeroidei, ove le femmine di alcune specie del gen. *Caenis* Steph. hanno ovidotti impervi e depongono le uova per rottura della membrana intersegmentale fra il 7° e l'8° urosterno. (M. GRANDI, *Contributi allo studio degli Efemeroidei italiani*. - XIX. *I gonodotti femminili degli Efemeroidei, loro comportamento e loro sbocco*. « Boll. Ist. Ent. Univ. Bologna », XXI, pp. 9-42, 17 figg., 1955).

o lo scarso sviluppo dei peni sia condizione primitiva oppure il risultato del processo di involuzione di peni preesistenti. Nel considerare la questione sarà bene tener presente anche la costituzione degli organi femminili dei Betidi, i cui ovidotti si aprono semplicemente e separatamente all'esterno senza alcuna delle varie differenziazioni abbastanza comuni in altre famiglie ⁽⁸⁾, condizione questa che viene generalmente considerata come primitiva. È certo che i Betidi costituiscono un gruppo di Insetti i cui organi genitali, nei confronti degli altri Pterigoti, presentano il minor grado di differenziazione.

(8) Vedi M. GRANDI, op. cit.

Genetica. — *Conferma della variabilità dei genotipi sessuali nel *Polichete ermafrodita* *Ophryotrocha puerilis* siberti.* Nota di GUIDO BACCI e OLINTO BORTESI (*), presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

Nel 1951 fu dimostrato che l'*Ophryotrocha puerilis* del golfo di Napoli presenta una spiccata variabilità sessuale in quanto l'età in cui ciascun individuo passa dalla fase sessuale maschile a quella femminile è molto variabile ⁽¹⁾. Si tratta quindi di un ermafrodita non bilanciato nel senso definitivo in seguito a ricerche su *Patella* e su *Asterina* ⁽²⁾.

Successivamente si vide ⁽³⁾ che le *Ophryotrocha* provenienti dal golfo di Napoli e quelle provenienti da Plymouth appartengono a due sottospecie le quali differiscono, fra l'altro, per il numero medio dei segmenti setigeri raggiunto il quale passano per la prima volta dalla fase maschile a quella femminile. Tale media è di 18 segmenti setigeri circa per la forma di Napoli e di 20 circa per quella di Plymouth. Veniva confortata in tal modo l'ipotesi che anche la variabilità sessuale riscontrata nell'ambito di ciascuna sottospecie avesse una base genetica.

La natura genetica di tale variabilità fu dimostrata infine ⁽⁴⁾ con il successo della selezione per il prolungamento della fase maschile o per l'anticipo di quella femminile. Partendo fra l'altro da un ceppo che nella prima generazione invertiva intorno ai 18 segmenti setigeri, si ottennero alla quarta generazione individui che restavano maschi o che divenivano femmine solo alla lunghezza di 25 segmenti. Selezionando contro la fase maschile furono inoltre ottenuti individui che cominciavano a presentare ovociti a 11 segmenti in una generazione che invertiva già intorno a una media di 13 segmenti.

Questa serie di esperienze interrotte nel 1955, imponeva una revisione delle interpretazioni tradizionali del determinismo sessuale degli ermafroditi e, dato il suo interesse generale, è stata ripresa usando sostanzialmente la stessa tecnica, ma esaminando gruppi molto più numerosi di individui a intervalli di 2-3 giorni (e non più di 4-5) e controllando con più rigore le variazioni di temperatura dai 18° ai 19° C e non oltre. Sono stati inoltre adottati nuovi tipi di incroci.

Le esperienze sono tuttora in corso, ma i risultati raggiunti finora confermano ed estendono i risultati del 1° ciclo di ricerche.

(*) Istituto di Zoologia della Università di Modena.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) G. BACCI, « *Experientia* », vol. 7, 222 (1951).

(2) G. BACCI, « *Pubbl. Staz. Zool. Napoli* », vol. 21, 183-214 (1947); ID., « *Arch. Zool. ital.* », vol. 34, 49-74 (1949); ID., « *Experientia* », vol. 7, 31 (1951).

(3) G. BACCI e M. LA GRECA, « *Nature London* », vol. 171, 115 (1953).

(4) G. BACCI, « *Pubbl. Staz. Zool. Napoli* », vol. 26, 110-137 (1955).

TABELLA I.

Selezione di genotipi sessuali di Ophryotrocha puerilis siberti di Roscoff.

Gen.	P	N	M	N° di segmenti alla comparsa degli ovociti											
				14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0		148	18,79			5	15	43	45	26	12	1	1		
1	20-20	122	20,55					8	13	35	40	22	3	1	
	21-21	91	20,80				3	5	5	17	33	21	6	1	
	21-21	137	21,27					8	9	26	34	26	25	7	2
	16-16	103	18,40			4	17	36	28	15	3				
2	17-17	145	17,08		2	12	36	53	22	18	2				
	17-17	100	17,47	1	6	15	30	25	18	4	1				
	23-24	23	22,04							1	6	8	7	1	
	22-24	80	21,70							10	22	24	17	2	2
	15-15	153	16,88		16	43	52	27	15						
	14-15	29	16,86		3	5	15	5	1						
3 (2.1)	17-17	103	16,80	3	10	23	38	26	3						
	15-15	170	16,44	2	29	54	63	21	1						
	15-23	40	18,65		1	2	4	10	12	8	3				
	15-23	88	18,68		1	3	10	27	24	14	9				
	15-23	99	18,64			4	10	30	35	13	7				
	15-23	143	18,60		2	4	19	39	40	28	9	1	1		

Si è partiti da un'unica coppia di individui pescati a Roscoff e quindi appartenenti alla ssp. atlantica *O. puerilis siberti*. I loro figli, di cui abbiamo esaminato 148 esemplari, invertono ad una media di 18,8 segmenti setigeri, un po' inferiore perciò a quella caratteristica per la sottospecie. Nella generazione successiva (gen. 1) i figli degli esemplari selezionati per la mascolinità invertono a valori medi di 21 segmenti, quelli selezionati per la femminilità invertono intorno ai 18 segmenti e la media scende ancora poco al disotto dei 17 segmenti nella generazione 2. I dati per gli individui selezionati in senso maschile nella stessa generazione sono ancora incompleti, ma le medie si aggirano intorno ai 22 segmenti. Per la generazione 3 si posseggono finora i dati relativi a 170 individui per la linea selezionata in senso femminile e vediamo la media scendere ulteriormente.

Incroci fra individui della generazione 2 invertiti a 15 segmenti per individui della generazione 1 invertiti a 23 segmenti hanno dato discendenti che passano alla fase femminile a lunghezze medie 18,64–18,69 che pochissimo si discostano da quella ottenuta nella generazione 0 (18,79).

Si tratta di un risultato facilmente prevedibile in base alle esperienze pubblicate nel 1955 che comunque si sovrappone a quelli ottenuti nelle ricerche classiche sul determinismo poligenico. Il proseguimento delle esperienze sta ora rivelando, anche attraverso dati finora incompleti, l'efficacia della selezione nelle generazioni successive.

Nella Tabella I la colonna 1 indica le generazioni studiate, la seconda (P) il numero di segmenti in cui sono invertiti i genitori di ciascun gruppo, la terza (N) il numero degli individui esaminati di ciascun gruppo, la quarta (M) la media a cui è invertito ciascun gruppo di individui. Le successive indicano gli individui passati in fase femminile a diversi numeri di segmenti.

I vari tipi di incroci eseguiti nell'ambito delle linee selezionate per la femminilità e per la mascolinità – e che chiamerò teligene ed arrenogene⁽⁵⁾ – rivelano influenze secondarie della omozigosi e della eterozigosi sulla sessualità che saranno analizzate in un lavoro più esteso.

L'esistenza di genotipi sessuali multipli in *Ophryotrocha* è comunque sicuramente dimostrata. La determinazione polifattoriale dei sessi, dimostrata da tempo per taluni Ciprinodonti gonocorici (Kosswig, Breider), dal 1955 per gli ermafroditi non bilanciati (Bacci), attende ora la sua prevedibile estensione ai fenomeni di variabilità sessuale nei cicli eterogonici⁽⁵⁾ ed anche a quei fenomeni di sessualità relativa vera e propria che rientrano nella primitiva definizione di Hartmann.

(5) G. BACCI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », vol. 23 (8), 165–173 (1957).

Fisiologia. — *Risposte ottenute da motoneuroni spinali di Rana per la stimolazione iterativa di porzioni diverse della membrana cellulare* ^(*). Nota di ETTORE FADIGA ^(**) e JOHN M. BROOKHART, presentata ^(***) dal Socio G. C. PUPILLI.

Come risulta da precedenti indagini [Brookhart e Fadiga ⁽¹⁾, Fadiga e Brookhart ^(2,3)], il preparato di midollo spinale di Rana si presta a studiare gli effetti della stimolazione dei motoneuroni in specifiche parti della loro membrana, giacché fibre decorrenti nel cordone laterale e nelle radici dorsali contraggono diretti rapporti sinaptici rispettivamente col pirenoforo ovvero coi dendriti dei motoneuroni stessi; i due sistemi di fibre possono attivarsi in modo selettivo nei preparati in cui, per trattamento con pentobarbital, la ritrasmissione degli impulsi attraverso circuiti polisinpatici sia bloccata.

In siffatte condizioni di esperimento e impiegando in midolli isolati e sopravvivenenti la medesima tecnica di derivazione intracellulare descritta in precedenza [Machne, Fadiga e Brookhart ⁽⁴⁾], ci è parso interessante analizzare e paragonare tra loro le risposte ottenute dai motoneuroni per stimolazione iterativa dell'uno ovvero dell'altro sistema. Abbiamo esaminato gli effetti di cadenze comprese tra 10 e 200 stimoli per sec; gl'impulsi, eguali tra loro, erano riuniti in salve della durata di 130 msec, che comprendevano quindi da un minimo di 2 a un massimo di 26 stimoli. L'indagine è stata limitata al modo di sommazione dei potenziali postsinaptici eccitatori: nel caso dell'attivazione del cordone laterale, il voltaggio dei singoli stimoli era aggiustato in modo da evitare la scarica esplosiva dei motoneuroni e inoltre da provocare potenziali postsinaptici paragonabili per ampiezza a quelli ottenuti mediante la stimolazione della radice dorsale ⁽⁵⁾; tale stimolazione

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia dell'Università dell'Oregon (Facoltà di Medicina, Portland, Oregon, U. S. A.).

(**) *Visiting Investigator*, borsa di studio della *National Academy of Sciences* e della *International Cooperation Administration*. Indirizzo permanente: Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Bologna.

(***) Nella seduta del 12 dicembre 1959.

(1) J. M. BROOKHART a. E. FADIGA, « J. Physiol. », in corso di stampa.

(2) E. FADIGA e J. M. BROOKHART, « Boll. Soc. it. Biol. sper. », XXXV, in corso di stampa.

(3) E. FADIGA e J. M. BROOKHART, « Rend. Acc. naz. Lincei », Cl. Sci. fis., mat. nat., ser. 8^a, questo volume.

(4) X. MACHNE, E. FADIGA a. J. M. BROOKHART, « J. Neurophysiol. », XXII, 483 (1959).

(5) Ricordiamo [cfr. ⁽³⁾] che gli stimoli erano ipsilaterali rispetto alla unità esplorata e venivano applicati alla radice del segmento midollare a cui apparteneva la unità stessa.

è subliminale rispetto allo *spike*, quando le cellule motrici vengano attivate solo mediante connessioni monosinaptiche [cfr. ⁽²⁾], come appunto nelle presenti ricerche. Gli esperimenti di cui riferiamo hanno carattere preliminare; i risultati finora ottenuti possono riassumersi come segue.

Stimolando in modo iterativo le fibre del cordone laterale, si osserva come per le cadenze più basse i potenziali postsinaptici si sommino in maniera presso che completa. Le risposte agl'impulsi che in ogni salva si susseguono si originano da una membrana progressivamente meno polarizzata, sicché l'ampiezza massima della risposta provocata dall'intera salva di stimoli aumenta col crescere della frequenza di questi ultimi. Il voltaggio che la risposta postsinaptica può raggiungere mediante tale meccanismo di sommazione è tuttavia limitato dal fatto che col crescere della frequenza degli stimoli i potenziali postsinaptici susseguentisi contribuiscono al livello di depolarizzazione della membrana in misura sempre minore; finché per una cadenza critica variabile nei diversi preparati ma in genere compresa tra 80 e 100 per sec viene raggiunto un *plateau* che corrisponde alla massima ampiezza ottenibile per sommazione. Detta ampiezza è in genere pari al doppio o anche al triplo del livello di depolarizzazione prodotto da potenziali postsinaptici isolati.

L'andamento dei fenomeni è assai diverso da quello ora descritto, quando lo stesso metodo di stimolazione ripetitiva venga usato per attivare le sinapsi axodendritiche stabilite tra motoneuroni e radici dorsali. I potenziali postsinaptici ottenuti eccitando questa via possiedono infatti una capacità di sommazione molto meno rilevante di quella osservata nel caso della stimolazione del cordone laterale, e spesso addirittura nulla: anche per frequenze di stimolazione molto basse (10-15/sec), l'ampiezza dei potenziali postsinaptici evocati dagl'impulsi susseguenti al primo è sempre minore di quella della risposta con cui s'inizia la salva. Inoltre, il *plateau* viene raggiunto precocemente, rispetto sia alla frequenza di stimolazione sia al numero di potenziali postsinaptici che interagiscono: il livello di depolarizzazione mantenuto nei motoneuroni da una salva d'impulsi trasmessi monosinapticamente per le radici dorsali è quindi uguale o di poco maggiore a quello prodotto da uno stimolo singolo; e gli effetti della sommazione temporale sono in pratica di scarsa importanza.

I risultati di un esperimento tipico sono esposti in forma quantitativa nella Tabella 1. Si deve notare che nei nostri tracciati, tanto nel caso della stimolazione del cordone laterale quanto per attivazione della radice dorsale, la progressiva diminuzione di voltaggio dei potenziali postsinaptici evocati ad intervalli via via più brevi è l'unico fattore limitante l'ampiezza totale della risposta. Al contrario di quanto si è riscontrato in analoghi esperimenti eseguiti nel Gatto [Brock, Coombs e Eccles ⁽⁶⁾; cfr. anche Eccles e

(6) L. G. BROCK, J. S. COOMBS e J. C. ECCLES, « Proc. roy. Soc. London », B, CXL, 170 (1951).

Rall ⁽⁷⁾] l'aumento di frequenza degli stimoli non importa la comparsa nella membrana di uno stato di iperpolarizzazione, capace di ridurre l'ampiezza complessiva del fenomeno contrastando l'effetto depolarizzante dei singoli potenziali postsinaptici. Questo andamento è in accordo con la mancanza presso che completa di iperpolarizzazione postuma dopo i potenziali prodotti nella Rana da stimoli singoli e derivati sia direttamente dai motoneuroni [Fadiga e Brookhart ⁽²⁾], sia dalle radici ventrali [Eccles ⁽⁸⁾].

TABELLA I.

Livelli massimi di depolarizzazione mantenuti in un motoneurone spinale di Rana dalla sommazione di potenziali eccitatori postsinaptici evocati per stimolazione iterativa (stimoli di frequenza da 10/sec a 200/sec) di due diverse vie di attivazione ortodromica.

Intervallo tra i singoli impulsi	Numero totale degli impulsi	Stimolazione del cordone laterale		Stimolazione della radice dorsale	
		Livello mas- simo di depo- larizzazione (*)	Plateau (**)	Livello mas- simo di depo- larizzazione (*)	Plateau (**)
msec		mV		mV	
100	2	0	—	0	—
62	2	0	—	0	—
50	3	0,22	no	0	—
33	4	0,55	no	0,27	sì
25	5	1,00	no	0,44	sì
16	7	1,60	no	0,93	sì
13	9	2,45	sì	1,00	sì
10	12	3,10	sì	1,80	sì
8	15	5,60	sì	2,20	sì
5	24	7,10	sì	3,30	sì

(*) Con questa espressione intendiamo la ordinata massima della curva passante per l'origine di tutti i potenziali postsinaptici elementari evocati durante la salva d'impulsi ripetitivi, la ordinata 0 corrispondendo al potenziale della membrana in riposo.

(**) Viene indicato se, durante la salva, la curva esprimente il livello di depolarizzazione all'origine dei potenziali postsinaptici diviene parallela all'ascissa.

(7) J. C. ECCLES a. W. RALL, « Proc. roy. Soc. London », B, CXXXVIII, 475 (1951).

(8) J. C. ECCLES, « J. Neurophysiol. », IX, 87 (1946).

Tutti i processi ora descritti sono dovuti ad impulsi che si succedono a intervalli relativamente brevi nelle medesime fibre presinaptiche: lo specifico comportamento delle risposte provocate nei motoneuroni per stimolazione del cordone laterale e della radice dorsale non può quindi essere attribuito all'attivazione di sinapsi di tipo diverso, né tanto meno alla diversa sede di origine nella membrana cellulare, finché non si siano accertate le caratteristiche delle modificazioni postreazionali di eccitabilità delle fibre primarie. È ovvio che il significato da attribuire a dette modificazioni potrebbe essere valutato in modo esatto solo registrando simultaneamente all'attività intracellulare anche quella derivata dalle fibre che direttamente entrano in rapporto col motoneurone nel quale è penetrato il microelettrodo, e solo da quelle. Le condizioni dei nostri esperimenti non consentivano siffatto controllo; ci siamo pertanto limitati a definire l'andamento dei fenomeni presinaptici rilevabili nei potenziali focali provocati dalla stimolazione ripetitiva delle due vie di attivazione ortodromica e registrati dalle appropriate sedi intramidollari [cfr. ⁽¹⁾], utilizzando per la ricerca preparati nei quali erano state derivate le risposte unitarie sopra descritte. Se si ammette che nei focolai intramidollari la distribuzione delle fibre primarie appartenenti ai due sistemi e connesse monosinapticamente coi motoneuroni sia uniforme, questo procedimento può considerarsi giustificato.

Per cadenze di stimolo inferiori a 40-50/sec, sia quando l'attivazione avviene mediante il cordone laterale sia quando si stimoli la radice dorsale, non si osservano differenze apprezzabili tra le ampiezze dei singoli impulsi presinaptici che compongono le salve focali. Qualche modificazione si manifesta per frequenze maggiori: una lieve e discontinua facilitazione compare allora nelle salve ottenute stimolando il cordone laterale, mentre in quelle evocate mediante la stimolazione radicolare l'ampiezza delle singole onde diminuisce leggermente in corrispondenza dei primi due o tre impulsi, assumendo un valore che è poi conservato in modo uniforme fino al termine della salva. Siccome i fenomeni di interazione tra potenziali postsinaptici compaiono anche per stimolazioni di bassa cadenza, e siccome manca una corrispondenza quantitativa tra le modificazioni di responsività delle fibre primarie e gli effetti osservati a livello postsinaptico, è giustificato concludere che il diverso modo di sommazione dei potenziali, destati nei motoneuroni per stimolazione iterativa del cordone laterale ovvero della radice dorsale non può essere interamente spiegato dalle variazioni di eccitabilità delle fibre presinaptiche appartenenti all'uno o all'altro sistema attivato. L'andamento delle risposte dei motoneuroni sembra quindi legato o a specifici processi svolgentisi a livello dei bottoni terminali a cui le due vie fanno capo, o addirittura a un diverso modo di reagire della membrana postsinaptica attivata nei due casi: questa alternativa verrà discussa nel lavoro *in extenso*.

Fisiologia. — *Localizzazione delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato* (*). Nota di OTTAVIO POMPEIANO, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Le presenti ricerche concernono il problema della localizzazione topografica delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica della parte rostro-mediale del nucleo interposito. Da questa regione nucleare ha origine, almeno in parte, la via interposito-rubro-spinale, che trasmette alla periferia le risposte flessorie originate dalla striscia paravermiana della corteccia intermedia del *lobus anterior* [Pompeiano (1)]. Il risultato ottenuto è che le risposte originate dalla suddetta regione del nucleo interposito sono organizzate in maniera somatotopica.

Le osservazioni sono state fatte in Gatti operati, in narcosi eterica, di decerebrazione a livello precollicolare: alcuni animali erano stati sottoposti in precedenza (6-15 giorni prima) alla distruzione elettrolitica totale del nucleo del tetto di entrambi i lati, a fine di escludere la possibilità di un'eventuale diffusione fisica dello stimolo al contiguo sistema fastigio-bulbare. Le buone condizioni del preparato erano provate dalla presenza di una miosi bilaterale fissurata. Gli animali venivano fissati nell'apparecchio stereotassico di Horsley-Clarke: la stimolazione elettrica del nucleo interposito era effettuata mediante elettrodi unipolari ovvero bipolari, concentrici. Venivano utilizzati impulsi rettangolari di frequenza, durata e voltaggio variabili, forniti da uno stimolatore elettronico Grass mod. S4B.

La localizzazione anatomica dei punti stimolati veniva controllata istologicamente su sezioni seriate, colorate coi metodi di Weil e Nissl.

1° La stimolazione stereotassica liminale (300/sec; 1 msec; 0,25-0,30 V) di alcuni punti localizzati nella parte rostro-mediale del nucleo interposito produce flessione e lieve adduzione del solo arto posteriore ipsilaterale; per stimoli di voltaggio leggermente più elevato si osserva anche un lieve aumento del tono estensorio e abduzione dell'arto posteriore contralaterale. Queste risposte durano per tutto il tempo della stimolazione e sono seguite da un lento ritorno del quadro posturale alla norma; per stimoli sopraliminali compare alla fine della stimolazione un *rebound* di segno opposto. È necessario aumentare il voltaggio di stimolazione di 2-4 volte (0,5-1 V) per ottenere una diffusione delle risposte anche agli arti anteriori, nei quali per altro

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) O. POMPEIANO, « Arch. Sci. biol. », XLI, 513 (1957).

esse risultano eguali quanto al segno, ma molto meno intense rispetto a quelle degli arti posteriori.

2° La stimolazione liminale (0,25-0,30 V) di altri punti della parte rostro-mediale del nucleo interposito produce flessione del solo arto anteriore ipsilaterale, che per stimoli appena sopraliminali si accompagna talora a un lieve aumento della rigidità estensoria dell'arto anteriore contralaterale. Anche in questo gruppo di esperimenti, aumentando di 2-4 volte il voltaggio di stimolazione è possibile ottenere una diffusione degli effetti agli arti primitivamente non interessati dalla stimolazione, vale a dire agli arti posteriori.

3° Sempre nella parte rostro-mediale del nucleo interposito sono stati localizzati punti la cui stimolazione liminale (0,25-0,30 V) produce flessione di entrambi gli arti ipsilaterali, che per stimoli appena sopraliminali si accompagna a un lieve aumento dell'ipertono estensore degli arti contralaterali.

4° Gli effetti descritti nei paragrafi precedenti si ottengono stimolando punti diversamente localizzati nella parte rostro-mediale del nucleo interposito. In particolare, la flessione al solo arto posteriore ipsilaterale si ottiene stimolando elettivamente l'estrema regione rostrale della parte rostro-mediale del nucleo interposito o la sostanza bianca immediatamente rostrale ad essa. Al contrario la flessione localizzata al solo arto anteriore ipsilaterale si ottiene stimolando elettivamente la regione più caudale della parte rostro-mediale del nucleo interposito ovvero la sostanza bianca immediatamente dorsale ad essa. Tra queste due regioni esistono infine punti, la cui stimolazione liminale provoca flessione di entrambi gli arti ipsilaterali.

5° Le risposte sopra descritte originano nei punti stimolati e non dipendono da attivazione di centri diversi da quelli anatomicamente controllati, giacché: *a*) la soglia di stimolazione usata è molto bassa; *b*) la localizzazione delle risposte flessorie nel solo arto posteriore o nel solo arto anteriore ipsilaterale, risposte ottenute stimolando con un dato voltaggio la regione rostro-mediale del nucleo interposito, dipende dalla posizione rispettivamente orale o aborale della punta dell'elettrodo. D'altra parte le risposte flessorie localizzate non sono dovute a diffusione fisica di corrente alla parte rostro-laterale del *nucleus fastigii*, né a stimolazione di fibre fastigio-bulbari eventualmente passanti per la regione stimolata del nucleo interposito, poiché si ottengono ancora in animali sottoposti a distruzione cronica, bilaterale e totale del nucleo del tetto.

L'esistenza di una localizzazione topografica delle risposte posturali alla stimolazione della parte rostro-mediale del nucleo interposito si accorda coi risultati di precedenti ricerche fisiologiche [Pompeiano ⁽²⁾], le quali hanno dimostrato l'esistenza di risposte localizzate stimolando elettricamente la parte magnocellulare del nucleo rosso. Queste osservazioni suggeriscono

(2) O. POMPEIANO, « Rend. Acc. Naz. Lincei », Cl. Sci. fis., mat. nat., ser. 8°, XXII, 100 (1957).

ricerche intese a indagare nell'aspetto anatomico il problema dell'organizzazione della via interposito-rubro-spinale. Uno studio simile è stato finora eseguito soltanto limitatamente alle proiezioni rubro-spinali [Pompeiano e Brodal ⁽³⁾], le quali mostrano un quadro di organizzazione somatotopica corrispondente a quello accertato fisiologicamente. Le presenti ricerche dimostrano che anche la via interposito-rubra, originata dalla parte rostro-mediale del nucleo interposito, risulta organizzata in maniera somatotopica.

(3) O. POMPEIANO a. A. BRODAL, « J. comp. Neurol. », CVIII, 225 (1957).

Biologia. — *Variazioni dell'attività mitotica e modificazioni cellulari nel prosencefalo e nel mesencefalo di larve di Anfibî anuri trattate con ormone tiroideo.* Nota (*) di GIORGIO M. BAFFONI, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

In precedenti osservazioni su questi Rendiconti ho descritto l'andamento dell'attività proliferativa nelle prime tre vescicole encefaliche durante il normale sviluppo di un Anfibio anuro (*Bufo bufo*)⁽¹⁾; nella presente Nota riferirò gli effetti prodotti dalla somministrazione di ormone tiroideo sull'attività proliferativa dell'epitelio ventricolare in queste tre vescicole. Le prime osservazioni sull'azione degli estratti tiroidei nell'attività moltiplicativa del tessuto nervoso le dobbiamo a Champy⁽²⁾, il quale in *Rana temporaria* ha notato che l'attività mitotica è concentrata in zone circoscritte del neurasse, ma, trovando difficoltà nell'esatta corrispondenza regionale tra larve trattate e controlli, si è limitato ad esaminare l'andamento della densità mitotica nell'ora serrata della retina ove ha descritto un aumento iniziale (fino al 3° giorno di trattamento), quindi una stabilizzazione dei valori (tra 3° e 5° giorno) ed infine un declino al termine del trattamento (all'8° giorno). Ad accentuazioni locali della densità mitotica in girini trattati con tiroxina ha accennato più di recente Tusques⁽³⁾, ma senza addurre alcuna precisazione quantitativa. Weiss e Rossetti⁽⁴⁾, dopo impianto di frammenti di agar imbevuti di tiroxina nel IV ventricolo di *Rana pipiens*, hanno osservato accentuazione dell'attività mitotica nel neuroepitelio fino al 3° giorno di trattamento, seguita da un progressivo declino (fino all'8° giorno) e dal ritorno ai valori di partenza. Ultimamente May e Mugard⁽⁵⁾ hanno calcolato le variazioni dell'attività mitotica nelle prime tre vescicole encefaliche al termine del trattamento con polvere di tiroide in girini di *Rana temporaria* ed hanno osservato che, rispetto ai controlli di pari età, vi è un aumento dell'attività mitotica in particolari regioni (parte posteriore degli emisferi cerebrali e del tetto ottico, parte anteriore del diencefalo); tali risultati, ricavati dal numero delle mitosi per sezione, rivestono un significato indicativo, dato che non precisano se le differenze regionali siano dovute ad effettivo aumento dell'attività proliferativa o a differenze di sviluppo della superficie ventricolare. Precedenti osser-

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia comparata « G. B. Grassi » dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del dicembre 1959.

(1) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXVI, 598 (1959).

(2) CH. CHAMPY, « Arch. Morphol. Gén. Expér. » (Paris), n. 4, 1 (1922).

(3) J. TUSQUES, « C. R. Soc. Biol. », CXLIII, 245, 332 e 380 (1949).

(4) P. WEISS & F. ROSSETTI, « Proc. Nat. Acad. Sci. » (New York), XXXVII, 540 (1951).

(5) R. M. MAY & H. MUGARD, « Annal. d'Endocrinol. », XVI, 46 (1955).

vazioni compiute nel nostro Laboratorio hanno precisato che l'attività mitotica del neurasse al livello del metencefalo, in seguito a trattamento con tiroxina di girini di *Bufo*, si esalta maggiormente nella regione sensitiva (piastra alare) che in quella motoria (piastra basale), subendo un rapido e progressivo aumento fino al terzo giorno di trattamento, ma diminuendo al termine dell'esperienza (5° giorno) ⁽⁶⁾; nonostante che la densità mitotica raggiunga i massimi valori osservati durante il normale sviluppo, la morfogenesi cerebellare è impedita e quindi il differenziamento delle cellule nervose cerebellari non è potuto avvenire. Questi risultati mi hanno spinto ad un riesame completo sull'influsso dell'ormone tiroideo nei riguardi dell'attività proliferativa delle varie regioni del neurasse. In questa Nota riferirò i risultati conseguiti dall'esame delle prime tre vescicole encefaliche: essi si riferiscono alle variazioni della densità mitotica (mitosi nell'unità di superficie: 1 dmm² = 10.000 μ^2) durante la somministrazione di elevate concentrazioni ($5 \cdot 10^{-7}$) di tiroxina a larve di *Bufo bufo* (L.) all'inizio del periodo larvale (a stadio I, secondo la classificazione di Rossi ⁽⁷⁾). Rimando alle precedenti Note ^(1, 6, 8) la descrizione dei metodi impiegati, ed in particolare ad una di esse per i riferimenti alle modificazioni morfologiche prodotte dall'ormone tiroideo sull'encefalo e sull'aspetto generale degli animali trattati (figg. 1 e 2 ⁽⁶⁾). Il confronto dei valori di densità mitotica e dei dati morfologici è stato eseguito riferendosi ai controlli di pari età (che avevano raggiunto il II stadio) ed in metamorfosi (a stadio XII).

TABELLA I.

	TELENCEFALO			MESENCEFALO			DIENCEFALO		
	N. mitosi	Area dmm ²	Densità	N. mitosi	Area dmm ²	Densità	N. mitosi	Area dmm ²	Densità
Dopo 1 giorno	149,9	15	9,8	132	20,2	6,5	144	13,8	10,4
Dopo 2 giorni	327	14,7	22,1	368,3	23,5	15,6	297	16,2	18,3
Dopo 3 giorni	408	15,6	26,0	414	20,5	20,2	483	20,2	23,9
Dopo 5 giorni	455	21,1	21,5	347,4	15,4	15,4	418	23,1	18,1
Stadio II . . .	286,5	15,0	19,1	322	20,8	16,0	297	16,7	17,8
Stadio XII . .	367	40,8	9,0	295	47,6	6,2	332	45,8	7,2

Negli animali trattati le modificazioni macroscopiche più vistose delle prime tre vescicole encefaliche riguardano la volta del diencefalo (epitalamo), che è più larga e molto più corta dei controlli, il tetto ottico e gli

(6) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIII, 495 (1957).

(7) A. ROSSI « Monit. Zool. Ital. », LXVI, 133 (1959).

(8) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXVII, 427 (1959).

emisferi cerebrali, che si presentano più dilatati posteriormente che nei controlli a pari età (a stadio II). L'esame istologico dei preparati mostra l'ispessimento delle pareti delle vescicole encefaliche e modificazioni di forma delle

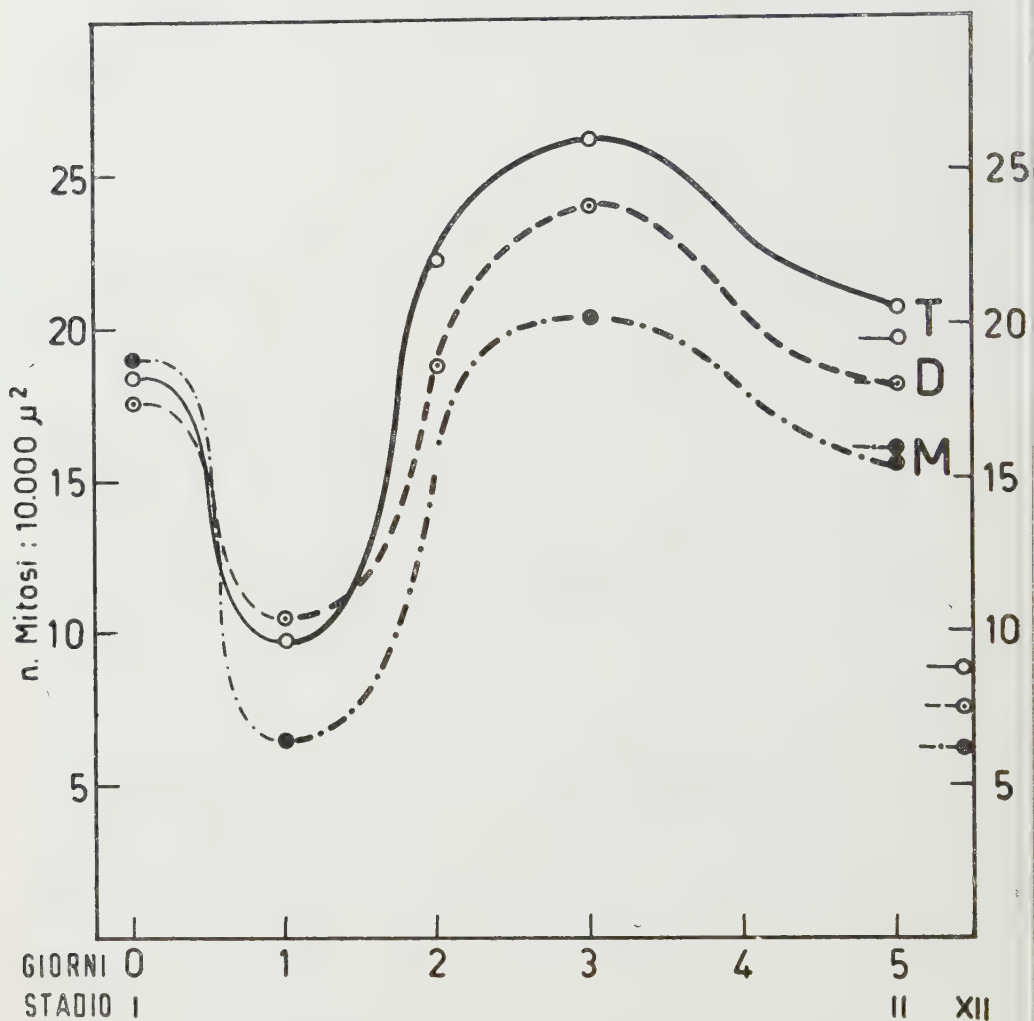


Fig. 1. - Andamento delle densità mitotiche nell'epitelio ventricolare del telencefalo (T), del diencefalo (D) e del mesencefalo (M) in larve di *Bufo bufo* durante il trattamento con forti dosi di ormone tiroideo.

In tratto sottile i riferimenti ai controlli a pari età (a stadio II) ed alle larve in metamorfosi (a stadio XII).

cavità, le quali diversificano da quelle delle larve di controllo a pari età ed invece vengono a rassomigliare a quelle di larve in metamorfosi (a stadio XII): infatti nel telencefalo è evidente la *fissura limitans hippocampi* e nel diencefalo il *sulcus medius* ed il *s. ventralis*.

I risultati della densità mitotica nell'epitelio ventricolare delle prime tre vescicole encefaliche (telencefalo, diencefalo e mesencefalo) durante il

trattamento con tiroxina, sono rappresentate nella Tabella I e dalla fig. 1). Essi indicano che:

1° a differenza di quanto è stato verificato nel metencefalo, dopo un giorno di trattamento la densità mitotica si abbassa in tutte e tre le vescicole encefaliche dei girini trattati;

2° le variazioni dell'attività mitotica si mettono in evidenza fin dall'inizio del trattamento; quindi l'azione dell'ormone tiroideo non si manifesta per effetto della variazioni subite dal campo periferico, nel quale le variazioni della densità mitotica sono evidenti fin dal primo giorno di trattamento (Champy ⁽²⁾), ma contemporaneamente e pertanto indipendentemente da questo;

3° nelle prime tre vescicole encefaliche la densità mitotica aumenta nel secondo giorno di trattamento, quando eguaglia o supera i valori dei controlli a pari età, e raggiunge le quote massime al terzo giorno di trattamento; come nell'*ora serrata* della retina ⁽²⁾ e nell'epitelio ventricolare del romboencefalo ⁽⁴⁾ di *Rana*, anche nell'epitelio delle prime tre vescicole encefaliche di *Bufo* la densità mitotica raggiunge i massimi valori al terzo giorno di trattamento, nonostante che le modificazioni morfologiche di *Bufo* siano eguali a quelle di *Rana*, ma si manifestino in circa la metà di tempo;

4° al termine del trattamento (5° giorno) i valori di densità mitotica si abbassano, tornando alle stesse quote raggiunte al secondo giorno di trattamento;

5° le curve che rappresentano le variazioni di densità mitotica nell'epitelio ventricolare delle prime tre vescicole encefaliche, presentano un andamento sostanzialmente simile (ved.: fig. 1), ma partono da valori diversi e raggiungono livelli differenti, senza una proporzionalità reciproca; pertanto esse differiscono tra di loro non solo quantitativamente, ma anche qualitativamente.

L'esame dell'attività mitotica, analizzata lungo il gradiente antero-posteriore e lungo quello dorso-ventrale (tenendo conto degli specifici solchi longitudinali di ogni vescicola), ha messo in evidenza che la densità mitotica non è uniforme, ma presenta accentuazioni zionali: nell'epitelio ventricolare del telencefalo ho osservato due zone con mitosi particolarmente frequenti alle due estremità degli emisferi cerebrali; nella regione epitalamica la densità mitotica dell'epitelio ventricolare resta molto modesta, ma si accentua nella regione talamica ed ipotalamica; nell'epitelio ventricolare del mesencefalo la densità mitotica aumenta dalla regione ventrale a quella dorsale, raggiungendo i più alti livelli nelle estremità posteriori dei lobi ottici; il diverso comportamento dell'attività mitotica in una stessa vescicola encefalica va messa in rapporto con le differenze di sviluppo delle diverse regioni del neurasse che sono state annotate nell'esame morfologico degli effetti macroscopici. Le accentuazioni zionali di densità mitotica, verificate negli animali trattati, coincidono con quelle riscontrate durante il normale sviluppo ⁽¹⁾ e pertanto rappresentano l'esacerbazione dei normali processi di sviluppo. Il fatto che l'attività mitotica mantiene anche negli animali trattati diffe-

renze zonali simili a quelle dei controlli e che al termine del trattamento i valori di densità mitotica diminuiscono, inoltre, sono comprensibili solo supponendo che nel tessuto nervoso la riserva di elementi indifferenziati è limitata: infatti in altri tessuti (epiteliale, connettivale, muscolare: Champy ⁽²⁾) i valori di densità mitotica aumentano progressivamente. Si deve pertanto concludere che l'ormone tiroideo, esaltando l'attività metabolica, stimoli tutti gli elementi indifferenziati presenti nel tessuto nervoso influenzando la loro attività mitotica; va ricordato che osservazioni su protozoi, su cellule-uovo e su culture di tessuti hanno dimostrato che gli estratti tiroidei rallentano il periodo cariocinetico ⁽⁹⁾; nel tessuto nervoso degli animali trattati, però, la sostanza grigia aumenta di volume a causa dell'evidente incremento numerico di cellule (ved. Tavola I); pertanto se aumentano di numero gli elementi del tessuto nervoso vuol dire che le variazioni della densità mitotica non sono dovute al rallentamento del periodo cinetico, o, se ciò avviene, bisogna supporre che la tiroxina abbrevi notevolmente il periodo intercinetico degli elementi indifferenziati.

L'esaltazione metabolica prodotta dall'ormone tiroideo non si limita a stimolare l'attività proliferativa degli elementi nervosi indifferenziati; osservazioni eseguite, alcune delle quali saranno documentate in un lavoro per esteso, hanno messo in evidenza che la stimolazione metabolica prodotta dall'ormone tiroideo si manifesta anche su altri processi:

1° negli elementi indifferenziati che hanno esaurito la propria attività mitogenetica, si osservano quelle modificazioni descritte nel nucleo delle cellule nervose all'inizio del differenziamento cellulare (ipertrofia nucleare accompagnata dalla migrazione delle strutture cromatiniche verso la membrana nucleare ed attorno al nucleolo ribonucleico ⁽¹⁰⁾); fenomeni di ipertrofia nucleare sono stati descritti da Weiss e Rossetti ⁽⁴⁾ in elementi vicini a quelli mauthneriani, da Kollros e McMurray ⁽¹¹⁾ nel nucleo preottico magnicellulare e da Beaudoin ⁽¹²⁾ al livello delle intumescenze lombari del midollo spinale in Anfibi trattati con tiroxina; personalmente li ho verificati nel primordio dell'ippocampo e nell'area di sviluppo del centro preottico magnocellulare;

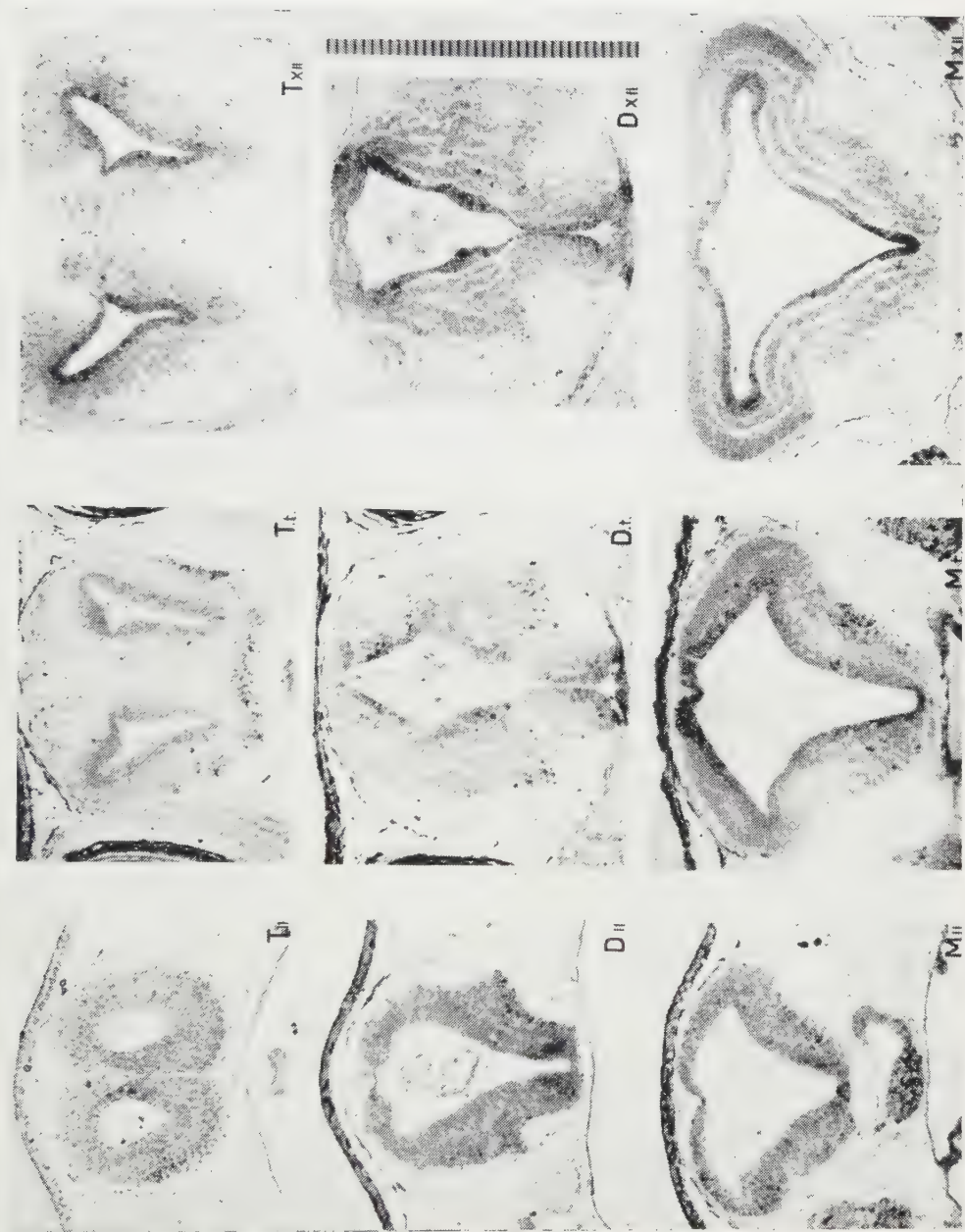
2° negli elementi nervosi in differenziamento accelera i processi in corso; ciò è evidente nel diencefalo e nel mesencefalo degli animali trattati, nei quali compaiono plessi nervosi, assenti nei controlli a pari età (a stadio II), i quali permettono l'individuazione dei campi pluristratificati

(9) H. B. TORREY, M. C. RIDDLE & J. L. BRODIE, « Journ. Gen. Physiol. », VII, 449 (1925); H. B. TORREY, « Endocrinol. » (Los Angeles), XII, 65 (1928); E. G. BUTLER, « Anat. Rec. », XLII, 6 (1929); E. VON HAAM & L. CAPPEL, « Amer. Journ. Cancer », XXXIX, 354 (1940).

(10) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXI, 491 (1956).

(11) J. J. KOLLROS & V. M. McMURRAY, « Journ. Exptl. Zool. », CXXXI, 1 (1956).

(12) A. BEAUDOIN, « Anat. Rec. », CXXV, 247 (1956).



Aspetto di sezioni corrispondenti del Telencephalo (T), del Diencephalo (D) e del Mesencephalo (M) in larve di *Bufo bufo* trattate con tiroxina (t), in controlli a pari età (ii) ed in girni in metamorfosi (xii).
(Ogni intervallo nella scala a fianco della D_xii = 10 μ).

del diencefalo e la distinzione tra gli strati 1-3 e 5-6 e tra 5-6 e 7-9 (cfr. Gaupp⁽¹³⁾) del tetto ottico (ved. Tav.: D. t. e M. t.);

3° nel pirenoforo delle cellule nervose, localizzate alla periferia dello strato mantellare e che all'inizio del trattamento erano già differenziate, al termine dell'esperienza compaiono ammassi di pigmento melanico; (ved. Tav.: T. t., D. t. e M. t.) dato che in *Rana* ed in *Hyla* trattate a concentrazioni inferiori di tiroxina (10^{-7}) ciò non si verifica, ma si verifica in *Hyla* trattate con elevate dosi di estratti tiroidei, ne deduco che esso sia dovuto all'impiego di forti concentrazioni di tiroxina, le quali esasperano l'attività metabolica fino al punto da disturbare i processi catabolici della cellula nervosa, facendo assumere a questa precoci aspetti senili.

La simultanea stimolazione dei fenomeni descritti nelle cellule nervose in varî stadi di attività e la diversa consistenza di tali cellule nelle varie zone del neurasse, si manifestano con disarmonie di sviluppo (Cotronei⁽¹⁴⁾) che sono dovute al turbamento di quell'ordinata successione dei processi del normale sviluppo, che è necessaria per la realizzazione dell'armonia dell'insieme; inoltre mentre nel campo periferico le trasformazioni degli apparati e lo sviluppo degli organi della vita terrestre avvengono rapidamente (entro la durata dell'esperienza), invece nel sistema nervoso, ove lo sviluppo richiede normalmente una durata maggiore, le forti concentrazioni di ormone tiroideo, pur accelerando ed anticipando i processi in atto e quelli in potenza, non riescono a portarli a termine: ne consegue che al termine del trattamento i centri nervosi funzionalmente connessi con gli apparati della condizione terrestre non sono compiutamente differenziati, pertanto gli organi periferici non possono entrare in funzione e la sopravvivenza degli animali trattati è gravemente compromessa.

CONCLUSIONI.

L'ormone tiroideo in forti concentrazioni stimola l'attività metabolica di tutte le cellule nervose influenzando l'attività mitotica degli elementi indifferenziati, spingendo al differenziamento gli elementi postcinetici, accorciando i tempi di sviluppo degli elementi in differenziamento ed anticipando la comparsa di aspetti senili nelle cellule differenziate. La esaltazione simultanea e disordinata di tutti questi processi produce disarmonie di sviluppo, specialmente tra territorio periferico e centri nervosi della condizione terrestre; queste impediscono l'attività funzionale degli apparati e provocano la morte delle larve trattate.

(13) E. GAUPP, in: A. ECKER & R. WIEDERSHEIM, *Anatomie des Frosches*, II, 58 (Braunschweig 1899).

(14) G. COTRONEI, « Bios » (Genova), II, 27 (1913); « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 5^a), XXIII, 453, 519 (1914).

Biologia. — *Caratteri citologici e proprietà biologiche delle cellule dell'epitelio pigmentato dell'iride e della retina in coltura* (*). Nota di MARIO FRANCESCHINI, presentata (**) dal Socio G. LEVI.

La zona di migrazione da espianti di epiteli ha notoriamente caratteri differenti da quella da espianti di connettivo e di altri tessuti; infatti gli epiteli, per la ben nota proprietà da parte delle cellule di rimanere a reciproco contatto mentre sono in procinto di migrare, si presentano sotto forma di lamine con margine distale a contorno lievemente frastagliato (movimento di massa; Peters, 1888; Oppel, 1912).

Dall'analisi di cinematografie di colture di epiteli si dimostrò che questa modalità di migrazione è la risultante dell'attività ameboide individuale delle singole cellule (A. Fischer, 1930; M. Franceschini, 1954, 1956), le quali danno segni di attività pur rimanendo a contatto reciproco.

Ho coltivato epitelio irideo e retinico di embrioni di pollo: i migliori risultati furono ottenuti da espianti di embrioni tra il VI ed il VII giorno di incubazione. Nel confronto con altri epiteli (amnios ed intestino di embrione di pollo, papilla renale di topolino), nelle colture di epitelio irideo e retinico, il margine della zona di migrazione è molto più frastagliato, in quanto dal margine distale della membrana di migrazione si protendono sproni di cellule, dalle quali si separano singoli elementi che, per attività propria, si discostano dalla zona di migrazione. A differenza di quanto ho osservato nelle colture di amnios, di intestino e di papilla renale, nelle quali le cellule che si separano dalla membrana di migrazione regrediscono e non sopravvivono a lungo, le cellule isolate dell'epitelio irideo e retinico non solo sopravvivono, ma si moltiplicano per mitosi, come è già stato notato (A. Fischer, 1930; Jablonsky, 1936). È da dimostrare se questa attitudine sia propria all'epitelio irideo e retinico oppure se anche altri epiteli la possiedano.

Prendiamo ora in considerazione i caratteri citologici delle cellule di questi due epiteli ed i loro mutamenti nelle varie fasi della vita, in coltura.

Sia le cellule epiteliali retiniche sia le cellule iridee presentano nel citoplasma, come è noto, pigmento, che si depone in un periodo precoce dello sviluppo sotto forma di granuli, oppure di bastoncelli rigidi; vi si distinguono inoltre condrioconti sotto forma di lunghi filamenti, che differiscono dal pigmento anche in quanto più pallidi e sinuosi. È pure costante la presenza di granuli per lo più minuti e più refrangenti dei condrioconti, identificabili

(*) Ricerche compiute nell'Istituto di Anatomia Umana Normale dell'Università di Torino, diretto dal prof. F. Loreti.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

quali lipocondri (Ries, 1938). Questi ultimi differiscono dai condriosomi oltre che per l'atteggiamento costantemente granulare, per la maggior rifrangenza e per i caratteri del movimento di cui sono dotati, oscillatorio e molto vivace, che rientra nel movimento detto « browniano ». I lipocondri si colorano intensamente con il metodo di Baker per i fosfolipidi.

Il pigmento è di norma più abbondante nella parte del citoplasma che è circostante al nucleo; nelle cellule viventi, osservate in contrasto di fase, presenta tinta giallo-bruna ed è in forma di bastoncini rigidi o di granuli. I primi prevalgono nelle cellule dell'epitelio retinico; i secondi nelle cellule dell'epitelio irideo: tra bastoncini e granuli sussistono forme di passaggio, per cui è probabile che i bastoncini si frammentino suddividendosi in granuli. Talora il pigmento è raccolto in ammassi molto rifrangenti (Luna, 1911); dalle mie osservazioni sembra che la conglutinazione dei granuli e dei bastoncini in ammassi avvenga di preferenza in cellule sofferenti.

A luce ordinaria, i granuli ed i bastoncelli di pigmento sono molto meno rifrangenti dei lipocondri; nei preparati fissati in miscele contenenti acido osmico (liquido di Bensley), i lipocondri si colorano in bruno, i granuli ed i bastoncelli di pigmento in giallo-bruno: i primi danno reazione positiva col reattivo di Baker unitamente ai condrioconti, mentre il pigmento reagisce negativamente, anche nel confronto del Sudan.

Nelle cinematografie, i lipocondri manifestano movimento browniano; invece il movimento dei condrioconti è molto meno vivace di quello dei granuli e dei bastoncelli di pigmento, i quali si spostano in linea retta, a scatti e pertanto con modalità differente da quanto si rileva nel confronto dei condrioconti.

Quando erano erroneamente interpretate la natura dei condriosomi e le loro relazioni con gli altri costituenti citoplasmatici aventi forma propria, è stato supposto che il pigmento derivasse dai condriosomi (Duesberg, 1910; Luna, 1911); ma il Luna stesso (1917) con successive ricerche sull'epitelio retinico in coltura, si convinse dell'assoluta autonomia del pigmento dai condriosomi. Anche per i lipocondri è stata supposta una origine condriosomica (I. Fischer, 1938) recisamente contestata dalle recenti ricerche di Barasa (1959) e mie (1959).

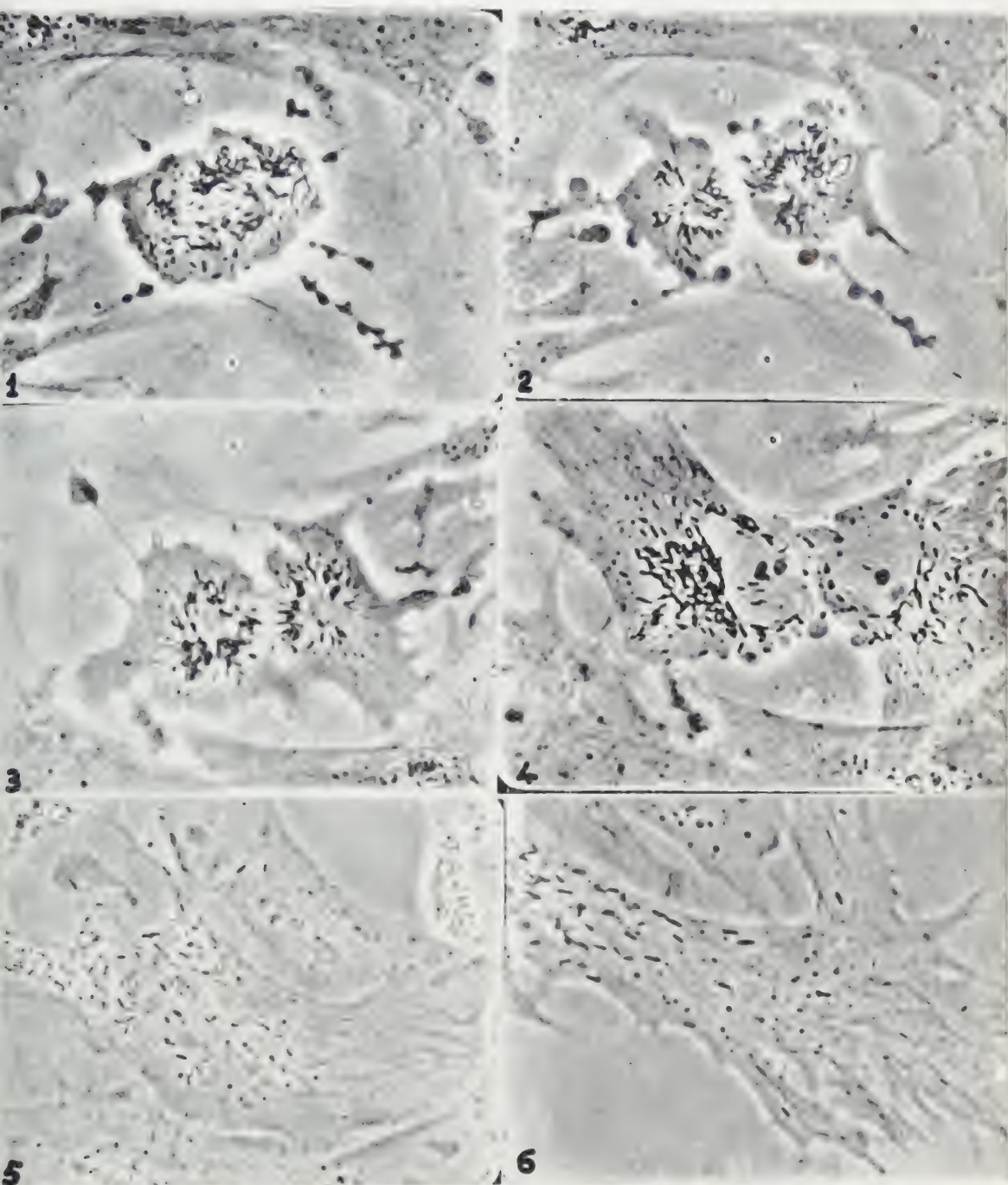
Nelle cinematografie, ho potuto altresì rendermi conto dei mutamenti che avvengono nelle cellule pigmentate durante la mitosi. In genere il pigmento, per quanto risulta dalle attuali osservazioni, non si distribuisce sempre in egual misura nelle due cellule figlie e durante la telofase si insinua nelle gemme ialine che la cellula emette.

I granuli ed i bastoncelli di pigmento tendono a diminuire di numero, di pari passo alla migrazione delle cellule verso la periferia della coltura: questo si accorda con quanto è stato osservato in altri elementi in coltura quando perdono i loro caratteri specifici.

Non ho mai notato che il pigmento ricompaia in secondo tempo in cellule dalle quali era scomparso (Doljanski, 1930); ciò forse è possibile in ceppi di cellule coltivate *in vitro* per periodi di tempo più lunghi che nelle mie attuali ricerche.

INDICE BIBLIOGRAFICO.

- A. BARASA, «Atti Soc. Italiana Anat.» Conv. Firenze, 1959.
L. DOLJANSKI, «C. R. Soc. Biol.», 105, 343 (1930).
J. DUESBERG, «Anat. Anz.», 35, 548 (1910).
A. FISCHER, *Gewebezüchtung*, Verl Müller u. Steinicke, München 1930.
I. FISCHER, «Arch. f. Exp. Zellf.», 21, 92 (1938).
M. FRANCESCHINI, «Atti Acc. Naz. Lincei», 16, 664 (1954); ID., «Atti Soc. Ital. Anat.», Conv. Roma, 1956; ID., «Atti Soc. Ital. Anat.», Conv. Messina, 1957; ID., «Atti Soc. Ital. Anat.», Conv. Firenze, 1959.
W. JABLONSKY, «Atti Acc. Naz. Lincei», 24, 324 (1936).
G. LEVI, «Arch. Ital. Anat. Embr.», 10, 168 (1911); ID., «Explantation Erg. Anat.», 34, 12 (1934).
E. LUNA, «Arch. Ital. Anat. Pat.», 11, 204 (1911); ID., «Arch. Ital. Anat. Embr.», 15, 542 (1917).
A. OPPEL, «Arch. f. Entw. Mech.», 35, 371 (1912).
H. PETERS, «Arch. f. mikr. Anat.», 33, 160 (1889).
E. RIES, *Grundriss des Histophysiologie Akademische Verlagsgesellschaft*. Leipzig 1938.



figg. 1, 2, 3, 4. - Cellule vivente dell'epitelio retinico di embrione di pollo al VI giorno di incubazione, in mitosi. fasi successive del processo: il pigmento in forma di granuli e di bastoncelli rigidi è raccolto attorno alla massa dei cromosomi. Nelle due cellule figlie derivate dalla mitosi, il pigmento non è distribuito in modo uniforme; esso (figg. 3 e 4) è addensato attorno al nucleo. Le cellule sono già notevolmente espanse e vi si distinguono (figg. 3 e 4) condrioconti più pallidi dei granuli e dei bastoncelli di pigmento. Coltura n. 1250, 17 giorni di vita *in vitro*.
figg. 5, 6. - Cellule dell'epitelio retinico (fig. 5) e dell'epitelio irideo (fig. 6) molto espanse in superficie. I bastoncelli di pigmento si distinguono dai condrioconti più pallidi e filamentososi, questi prevalgono nella parte distale della cellula. Embrione di pollo, rispettivamente al VII ed al VI giorno di incubazione; colture n. 687 (6 giorni di vita *in vitro*) e n. 985 (13 giorni di vita *in vitro*).

Biologia. — *Lo sviluppo di andromerogoni ibridi* *Ascidella aspersa* (♀) × *Phallusia mamillata* ♂ (*). Nota di ANTONIO MINGANTI, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

Andromerogoni ibridi nelle Ascidie sono stati finora descritti solo per la combinazione *Ascidella malaca* (♀) × *Phallusia mamillata* ♂ [1]. Questi andromerogoni si segmentano normalmente, ma il loro sviluppo resta bloccato all'inizio della gastrulazione, e solo in minima percentuale essi riescono a gastrulare e a dare origine a larve. Invece gli ibridi « diploidi » della stessa combinazione si sviluppano tutti a larve normali [2]. Abbiamo ora ottenuto gli andromerogoni ibridi di un'altra combinazione di Ascidie, dove gli ibridi « diploidi » sono letali, perché bloccati alla gastrulazione, e precisamente quella tra uova di *Ascidella aspersa* e spermatozoi di *Phallusia mamillata*. La presente Nota riporta i risultati dello studio *in vivo* del materiale sperimentale, di cui è in corso lo studio in sezione.

MATERIALE E METODO.

È stato usato il metodo già descritto in precedenza [1]: uova di *Ascidella aspersa*, ottenute per incisione degli ovidotti e liberate dagli involucri, sono state anucleate tagliando via, con ago di vetro, una piccola calotta contenente la « macchia polare »; questa, che è molto evidente nelle uova vergini di *Ascidella*, indica la posizione del nucleo dell'uovo, [3, 4] che è nella 1ª metafase meiotica. Le uova così anucleate sono state fecondate con spermatozoi di *Phallusia mamillata*.

Per ogni lotto di uova e di spermatozoi sono stati fatti tanto i controlli normali (autofecondando uova di *Ascidella* e di *Phallusia*), che gli ibridi « diploidi » *Ascidella* ♀ × *Phallusia* ♂.

RISULTATI.

1. — *Andromerogoni ibridi.*

a) *Fecondazione.* — Di 410 uova anucleate e ibridate sono state prese in considerazione 218, appartenenti a 5 diversi individui di *Ascidella* (Tabella I), dove i controlli si sono tutti sviluppati normalmente. Tutte queste

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia della Università di Palermo e presso la Stazione Zoologica di Napoli. Ringrazio la Direzione e il Personale della Stazione Zoologica per la generosa ospitalità, e il Direttore del Centro di Studio per la Biologia del C.N.R., prof. G. Montalenti, per la concessione di una borsa di studio.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

218 uova sono state fecondate dagli spermatozoi di *Phallusia*; la fecondazione è avvenuta per lo più entro pochi minuti dall'aggiunta degli spermatozoi, e si è manifestata con le consuete modificazioni di forma: le uova, da sferiche, si sono allungate, sono divenute piriformi, per poi riprendere sollecitamente la forma primitiva. Solo per poche uova la fecondazione ha avuto luogo con un certo ritardo, fino a 5 ore dalla inseminazione.

TABELLA I.

Esper. N°	Andromerogoni		Ibridi diploidi	
	N° uova	Uova svilupp.	N° uova	Uova svilupp.
1	58	40	20	18
2	53	52	16	15
3	35	32	30	27
4	50	44	30	28
5	22	20	28	25
Totali	218	188	124	113

Nessuna altra deformazione è stata osservata fino alla prima segmentazione: in particolare, le uova non hanno subito le modificazioni presentate dai controlli normali e dagli ibridi «diploidi» in relazione alla formazione del 1° e del 2° globulo polare. La mancata eliminazione dei globuli polari ha dato conferma che il nucleo dell'uovo era stato effettivamente asportato. Un ulteriore controllo è stato dato dal fatto che uno o due globuli polari sono stati formati, dopo la fecondazione, da molti dei piccoli frammenti asportati dall'uovo e contenenti il nucleo femminile.

b) *Sviluppo*. - Delle 218 uova fecondate, 188 (= 86 %) si sono segmentate. Le prime 4 segmentazioni sono state del tutto normali e sono cadute nello stesso tempo di quelle dei controlli di *Ascidella*.

In particolare, la prima divisione è avvenuta in perfetta sincronia con quella dei controlli, nonostante che gli andromerogoni, a differenza delle uova normali, non avessero dovuto compiere la meiosi. Allo stadio di 16 blastomeri l'aspetto degli andromerogoni era del tutto normale, con una evidente simmetria bilaterale e con la presenza dei caratteristici «micromeri», cioè dei due blastomeri vegetativi posteriori B 5.2. A partire da questo stadio le segmentazioni hanno cominciato a diventare anomale, portando,

come primo effetto visibile, la perdita della simmetria bilaterale: alcuni blastomeri si sono divisi in ritardo rispetto agli altri, o non si sono divisi affatto, e a causa di ciò anche i piani di segmentazione si sono spostati irregolarmente. Il ritmo delle divisioni, già rallentato dallo stadio di 16 blastomeri, si è arrestato del tutto, o quasi, prima ancora che i controlli cominciassero a gastrulare. Di conseguenza, gli andromerogoni non hanno oltrepassato lo stadio di blastula precoce, con un numero limitato di cellule: essi non hanno presentato alcun movimento morfogenetico né alcuna differenziazione dei territori presuntivi. Queste blastule, di forma sferoidale, talvolta con una piccola cavità interna visibile in trasparenza, sono rimaste apparentemente inerti per una diecina d'ore (alla temperatura ambiente di circa 24° C), mentre i controlli già divenivano larve incipienti; poi hanno cominciato a presentare segni di degenerazione, e dopo alcune ore erano completamente citolizzate.

2. *Ibridi diploidi.*

Di 124 uova di *Ascididiella*, fecondate con spermatozoi di *Phallusia*, 113 (= 91 %) si sono divise (Tabella I). Il comportamento di questi ibridi è stato quello già descritto in precedenza [2]: cioè essi si sono segmentati in modo affatto normale fino all'inizio della gastrulazione, dove il loro sviluppo si è quasi completamente arrestato: il blastoporo è rimasto ampiamente aperto, non avendo avuto luogo alcun movimento gastrulare; nessuno dei territori presuntivi si è differenziato. È mancato in questi ibridi quello sviluppo parziale che talvolta si verifica in questo incrocio, probabilmente in particolari condizioni genetiche [2].

DISCUSSIONE.

Negli andromerogoni qui descritti una eventuale collaborazione tra i cromosomi di *Phallusia* e il citoplasma di *Ascididiella* sarebbe molto limitata, poiché lo sviluppo diviene anomalo già dopo le prime segmentazioni. Se si confronta questo comportamento con quello dei corrispondenti ibridi diploidi, i quali si segmentano normalmente fino alla gastrulazione, si può dedurre che i cromosomi omologhi, e quindi le normali interazioni tra nucleo e citoplasma, intervengono molto precocemente nello sviluppo dell'uovo di *Ascididiella*. Abbiamo veduto che negli ibridi diploidi *Ascididiella* ♀ × *Phallusia* ♂ i cromosomi paterni vengono a un certo stadio eliminati, e che gli embrioni, pur essendo rimasti con i soli cromosomi omospecifici, non riprendono il normale sviluppo. Abbiamo spiegato questa letalità supponendo che i cromosomi di *Phallusia* elaborino, nel citoplasma di *Ascididiella*, delle sostanze « analoghe » a quelle prodotte dalle normali interazioni nucleo-citoplasmatiche, sostanze che agirebbero come veri e propri antimetaboliti [2]. I risultati qui esposti permettono di fare l'ulteriore ammissione che la presenza di queste sostanze possa essere, almeno fino a un certo punto, neutra-

lizzata o compensata dai prodotti normali elaborati dai cromosomi omospecifici: questa compensazione sarebbe possibile negli ibridi diploidi, ma non negli andromerogoni, i quali mancano completamente del genoma materno.

La minore capacità di sviluppo degli andromerogoni ibridi nei confronti dei corrispondenti ibridi diploidi è un fatto di occorrenza generale, che si è osservato nella combinazione *Ascidia malaca* (♀) × *Phallusia* ♂ [1], come pure negli incroci negli Echinodermi [5] e negli Anfibi [5, 6]. L'ipotesi proposta può essere estesa anche a questi casi; comunque sia, più che con metodi morfologici, essa potrà essere controllata con tecniche biochimiche, e si può fondatamente sperare che gli andromerogoni ibridi offrano un adeguato materiale sperimentale per lo studio delle interazioni tra nucleo e citoplasma nello sviluppo embrionale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. MINGANTI, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 26, 99 (1959); « Boll. Zool. », 26, 29 (1959); « Acta Embryol. Morphol. Exper. », 2, 244 (1959).
- [2] A. MINGANTI, « Acta Embryol. Morphol. Exper. », 2, 269 (1959).
- [3] A. DALCQ, « Arch. Anat. Microsc. », 28, 223 (1932).
- [4] A. DALCQ & G. VANDEBROEK, « Biol. Bull. », 72, 311 (1936).
- [5] G. FANKHAUSER, in B. H. WILLIER, P. A. WEISS, V. HAMBURGER, *Analysis of Development*, Sect. IV, Ch. 1, p. 126 (1955).
- [6] J. A. MOORE, « Adv. Genetics », 7, 139 (1955).

Biologia. — *Correlazioni tra sistema nervoso ed arti in Bufo vulgaris. Esperienze di asportazione e di successivo trapianto ortotopico di un arto* (*). Nota di LEONELLA NOTARNICOLA, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

Dal 1956 mi sto occupando di alcuni aspetti delle modificazioni che si hanno nel sistema nervoso in seguito ad asportazione e a trapianto di arti. Le mie ricerche rientrano in un piano di studi che si va svolgendo in questo Istituto sotto la guida del prof. T. Perri.

È noto dalle ricerche di molti Autori (Braus, Dürken, Detwiler, May, Hamburger ed altri) che ad una diminuzione o ad un aumento delle zone periferiche innervate corrispondono modificazioni difettive o aumentative a carico dei rispettivi centri nervosi. Questo si è verificato, con poche differenze, in tutte le specie che sono state studiate (particolarmente Urodeli, Anuri, pollo) (1).

Ricordo qui alcune esperienze del Perri (2), perché ad esse si ricollegano direttamente le mie, oggetto del presente lavoro. Il Perri ha asportato l'abbozzo di un arto posteriore ad embrioni a bottone codale di *Bufo vulgaris* e ha studiato le successive modificazioni del midollo spinale e dei gangli spinali fino alla metamorfosi. Ha così potuto constatare che nello sviluppo del sistema nervoso si distinguono due periodi. Il primo è indipendente dalla periferia: anche in assenza dell'arto si forma il corno motore corrispondente e i gangli spinali lombo-sacrali divengono notevolmente più grandi di quelli vicini; in questo primo periodo, nelle larve operate, non ci sono infatti chiare asimmetrie fra il lato dell'asportazione e il lato normale. Successivamente però, intorno allo stadio di digitazione degli arti, incomincia il periodo a sviluppo dipendente; infatti sul lato dell'asportazione dell'arto le cellule del corno motore non si accrescono più e il corno motore primitivo a poco a poco scompare; si ha forte riduzione di volume nel tratto lombo-sacrale del midollo spinale; i gangli spinali lombo-sacrali diventano molto più piccoli dei controlaterali, le loro cellule non si accrescono ulteriormente e vanno incontro ad atrofia. Il periodo a sviluppo dipendente incomincia per i gangli un po' prima che per il midollo spinale.

Nelle mie esperienze ho voluto vedere se e fino a che punto queste modificazioni del midollo e dei gangli spinali sono reversibili. Quindi all'aspor-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata dell'Università di Perugia, con un contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Per i dati bibliografici rimando al mio lavoro sulla « Rivista di Biologia », 50 (1958).

(2) « Arch. Zool. Ital. », 41 (1956); In questi « Rendiconti », 20 (1956); « Riv. di Biol. », 50 (1958).

tazione di un arto posteriore ho fatto seguire, a varia distanza di tempo, il trapianto ortotopico di un arto normale e ho esaminato l'influenza che questo aveva sui centri nervosi.

Ho eseguito le asportazioni dell'abbozzo di un arto posteriore in *Bufo vulgaris*, in alcuni casi allo stadio di embrione a bottone codale piccolo, in



Fig. 1. - Asportazione dell'arto posteriore destro a una giovanissima larva e successivo trapianto ortotopico di un arto posteriore destro lungo mm 1,8.

(Larva donatrice e portatrice allo stesso stadio). L'arto trapiantato è più piccolo del normale, ma è mobile.

altri casi allo stadio di giovanissima larva. Ho avuto con una certa frequenza la rigenerazione dell'arto asportato; in tali casi ho riasportato l'abbozzo dell'arto in rigenerazione quando era ancora molto piccolo. Quando le larve mancanti di un arto avevano raggiunto vari stadi di sviluppo (da stadio con arto posteriore appena allungato a stadio con arto posteriore già ampiamente mobile), ho eseguito il trapianto suddetto.

Per sapere in qual misura erano avvenute le modificazioni dei centri nervosi al momento del trapianto, per i casi in cui avevo asportato l'arto a stadio di embrione avevo come controllo i casi descritti dal Perri. Per un controllo diretto dei casi in cui avevo asportato l'arto a giovanissima larva, ho fissato a vari stadi, fino alla metamorfosi, alcune larve così operate. Ho potuto verificare che le modificazioni sono del tutto simili nelle due condizioni e che quindi per la valutazione dei risultati è indifferente che l'asportazione dell'arto sia avvenuta a stadio di embrione o di larva giovanissima.

In una serie di esperienze lo stadio della larva donatrice è stato sempre lo stesso di quello della larva portatrice.

I risultati che ho ottenuto (alcune esperienze sono state esposte in un mio lavoro del 1958⁽¹⁾, altre sono state eseguite l'anno scorso) si possono così compendiare.

In alcuni casi il trapianto è stato eseguito quando la larva, cui era stato asportato l'arto, era ancora con il sistema nervoso allo stadio di sviluppo indipendente, in altri casi quando questo era stato già sorpassato in varia misura.

In vari casi di trapianto eseguiti nel periodo a sviluppo indipendente il trapiantato si è sviluppato bene, con buona quantità di muscolatura, con abbondante innervazione e con chiara mobilità. Per quanto riguarda il sistema nervoso, ho potuto notare che non aveva risentito affatto della temporanea mancanza dell'arto e, una volta ristabilita la presenza di questo, ha proseguito

normalmente nel suo sviluppo. Ciò conferma che il suddetto primo periodo di sviluppo del sistema nervoso è effettivamente indipendente dalla periferia.

In altri casi il trapianto è stato eseguito quando le larve erano a stadio un po' più avanzato e lo sviluppo del sistema nervoso aveva incominciato ad essere dipendente dalla periferia. Più esattamente le larve avevano l'arto posteriore normale già digitato, lungo da uno a due millimetri. Le larve di controllo, operate di sola asportazione dell'arto e fissate quando l'arto posteriore normale era lungo circa mm 2, presentano sul lato operato una notevole riduzione di volume del midollo spinale e dei gangli spinali lombosacrali; il corno motore è ancora riconoscibile dalla disposizione delle cellule, ma queste sono molto più piccole del normale, non rotondeggianti e si sovraccolorano. Dunque in alcune delle larve a cui in tale stadio si è trapiantato, al posto di quello precedentemente asportato, un arto normale, questo si è sviluppato molto bene, è stato chiaramente mobile (vedi fig. 1 nel testo) e corrispondentemente si è avuto un buon recupero nel sistema nervoso. In particolare i corni motori alla metamorfosi sono risultati ben differenziati anche sul lato operato, solo un po' più piccoli del normale (vedi fig. 1 della Tavola). Nei casi in cui il trapianto era stato eseguito a stadio con arto lungo circa mm 2, sono state invece piuttosto notevoli le differenze di volume, tra i due lati, del midollo spinale e dei gangli spinali lombosacrali. Tuttavia si può dire che le modificazioni già intervenute al momento del trapianto nel sistema nervoso per effetto dell'asportazione dell'arto sono in parte reversibili: le cellule del corno motore, pur mostrando segni di regressione, non hanno perduto a tali stadi la « competenza » a diventare grosse cellule motorie; infatti se la zona periferica cui presiedono viene restituita, sono ancora capaci di differenziarsi in modo normale.

In altri casi, infine, il trapianto è stato eseguito quando le larve, cui era stato asportato l'abbozzo di un arto posteriore, erano molto più avanzate nello sviluppo, e precisamente con l'arto posteriore lungo da mm 2,2 a mm 4 circa; alcune cioè erano vicine alla metamorfosi. Gli arti così trapiantati, pur accrescendosi, alla metamorfosi apparivano molto più corti dei normali, con scarsa muscolatura ed innervazione, ed erano sempre immobili. Il sistema nervoso non ha mostrato di risentire più l'influenza del tra-



Fig. 2. — Asportazione dell'arto posteriore destro a una giovanissima larva e successivo trapianto ortotopico di un arto posteriore destro lungo mm 0,5.

Al momento del trapianto l'arto posteriore normale della larva portatrice era lungo mm 2,4. L'arto trapiantato è divenuto mobile, pur rimanendo più piccolo dell'arto normale. (Si nota la presenza di un arto soprannumerario atipico).

pianto. Alla metamorfosi, sul lato operato, il corno motore era sempre mancante, il volume del midollo spinale inferiore al normale ed i gangli spinali lombo-sacrali erano molto più piccoli dei controlaterali: erano rimaste in sostanza le stesse deficienze conseguenti alla sola asportazione dell'arto.

Il fatto che a stadi più avanzati mancava ogni capacità di recupero poteva essere dovuto o a scomparsa della « competenza » delle cellule del corno motore o a insufficienza dello stimolo dato dal trapianto. Ho quindi provato a trapiantare, quando la larva operata di asportazione di un arto aveva raggiunto stadi piuttosto avanzati, un altro arto, questa volta di larva molto più giovane. In questo modo, trapiantando arti lunghi al massimo mm 1 su larve con arto normale posteriore di mm 2,4, di mm 2,8 e di mm 3,4, ho ottenuto tre casi in cui l'arto trapiantato è divenuto chiaramente mobile (vedi fig. 2 nel testo). Alla metamorfosi, a livello dell'intumescenza lombo-sacrale, ho notato la presenza, anche sul lato operato, di alcune grosse cellule motorie, che in qualche tratto formano un piccolo corno motore (vedi fig. 2 della Tavola). È rimasta invece sempre notevole la riduzione di volume del midollo e dei gangli spinali lombo-sacrali sul lato operato. Ricordo che nei rispettivi controlli, nelle larve operate di sola asportazione dell'arto, il corno motore nel lato operato è quasi completamente scomparso e non presenta affatto le grosse cellule motorie. Ciò permette di stabilire che ancora a questi stadi (da notare che un arto di mm 2,8 presenta l'inizio della mobilità e uno di mm 3,4 è già chiaramente mobile) le cellule dei corni motori, modificatesi per effetto dell'asportazione dell'arto, hanno ancora la capacità di reagire a uno stimolo e di dare le caratteristiche grosse cellule motorie.

La maggiore capacità di stimolo di un arto a stadio meno avanzato può essere attribuita al fatto che le connessioni nervose che si vengono a stabilire tra i centri del portatore e il trapiantato sono più facili se questo è costituito da un abbozzo o da un arto ancora piccolo, piuttosto che da un arto più sviluppato e differenziato.

CONCLUSIONI.

In seguito all'asportazione di un abbozzo di arto in embrioni o in giovanissime larve di *Bufo vulgaris* compaiono, a partire da un certo stadio, delle modificazioni nel sistema nervoso, quali la progressiva scomparsa del corno motore sul lato dell'asportazione, la riduzione di volume del midollo spinale nel tratto corrispondente, l'arresto dell'accrescimento e la successiva atrofia dei gangli spinali lombo-sacrali. Queste modificazioni sono, fino a un certo stadio, reversibili. Infatti, fino a che le larve hanno raggiunto lo stadio in cui l'arto posteriore è di mm 2, se al posto dell'arto mancante ne viene trapiantato un altro tolto da una larva normale a uguale stadio, nel sistema nervoso si ha un ripristino pressoché totale delle condizioni normali.

Anche in stadi molto più avanzati si può avere un certo recupero nel sistema nervoso delle larve precedentemente operate di asportazione di arto, ma ciò si ottiene solo trapiantando arti tolti da larve a stadio molto meno avanzato.

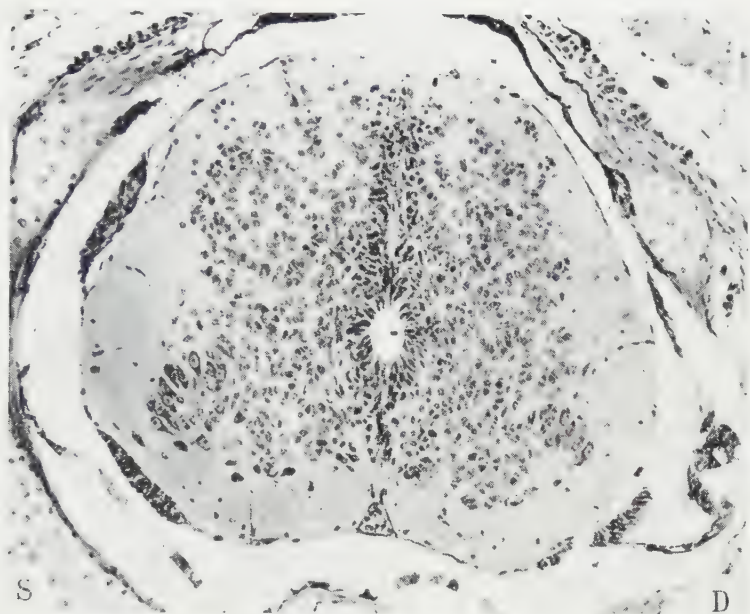


Fig. 1. – Stesso caso della fig. 1 nel testo. Il corno motore del lato operato (D) è più piccolo del normale, ma con cellule motorie ben differenziate. Ingr. 135 \times .

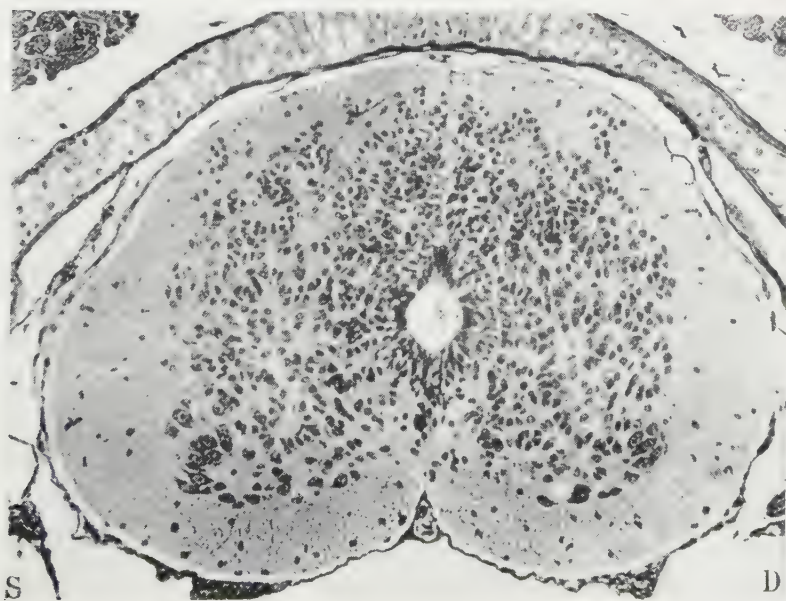


Fig. 2. – Stesso caso della fig. 2 nel testo. Nel midollo spinale anche sul lato operato (D) il corno motore è presente, molto più piccolo, ma con cellule motorie ben differenziate. (Ingr. 135 \times).

COMMEMORAZIONI

Commemorazione del Socio Luigi Lombardi

tenuta (*) dal Corrisp. DARIO GRAFFI

Luigi Lombardi nacque a Dronero, in provincia di Cuneo, il 21 agosto 1867. Fu allievo di Galileo Ferraris e si laureò nel 1890 al Politecnico di Torino. Dal 1890 al 1897 frequentò l'Istituto Fisico di Zurigo (allora diretto dal prof. H. F. Weber), prima come studente dei corsi di perfezionamento, poi come assistente; nel 1895 conseguì la laurea in filosofia nell'Università e la libera docenza nel Politecnico federale di quella città. Nel novembre 1897 fu nominato professore straordinario di Fisica tecnica nel Politecnico di Torino, nel 1901 si trasferì alla Scuola di applicazione per ingegneri di Napoli come professore ordinario di Fisica tecnica e nella stessa scuola assunse, nel 1903, la cattedra di Elettrotecnica. Nel 1921 fu chiamato alla cattedra di Elettrotecnica della Scuola di Ingegneria di Roma dove rimase fino al 1937, cioè fino al Suo collocamento a riposo per limiti di età. Per la Sua competenza fu chiamato a far parte, come membro o come presidente, di numerose commissioni nazionali e internazionali. Per i Suoi meriti scientifici, tecnici, didattici fu nominato Senatore del Regno e Socio di numerose Accademie e Società scientifiche italiane e straniere. La nostra Accademia lo elesse corrispondente nel 1922, nazionale nel 1946. Scompare, novantenne, il 7 febbraio 1958.

*
* * *

L'attività scientifica di Luigi Lombardi fu continua e costante per molti anni. Egli studiò problemi tecnici o questioni di fisica di particolare interesse per la tecnica e raggiunse spesso risultati veramente notevoli. Ma prima di riassumere, per quanto lo consentono le mie forze, la Sua opera, desidero esporre, con Sue parole, alcune Sue concezioni sui metodi e sugli scopi della ricerca nel campo scientifico.

Scriveva nel 1904 ⁽¹⁾: « Dal punto di vista astratto poi non può essere sottratta alle verità della Scienza alcuna parte del loro valore solamente

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) « Atti Associazione Elettrotecnica Italiana », VIII, p. 288 (1904).

perché esse non trovarono nelle applicazioni dirette un valido guiderdone». Intendeva dire che il lavoro dello studioso deve essere del tutto disinteressato, verità questa che ora comprendiamo nel suo giusto valore più completamente che in quei tempi lontani.

Nel 1917 invitando diversi studiosi alla collaborazione su alcune ricerche intorno alle sovratensioni diceva ⁽²⁾: « sinora è raro tra noi l'esempio di una simile volenterosa collaborazione, nella quale i nostri Istituti scientifici, malgrado la povertà delle loro dotazioni, potrebbero, con un sentimento elevato della loro responsabilità, assumere una parte serena e disinteressata, mettendo a profitto la loro e giovandosi dell'esperienza da altri acquistata e coordinando tutti i risultati al miglior vantaggio comune, senza preoccuparsi eccessivamente di assicurare ad ogni frammento del loro lavoro un carattere strettamente personale ».

Ancora nel 1919 ribadiva ⁽³⁾: « È... necessario assegnare ad ogni istituto un programma ben circoscritto, per l'esaurimento del quale non deve mancare alcuno dei mezzi di cui si avvantaggia la tecnica moderna ».

Egli prevedeva dunque, più di quarant'anni fa, la necessità dell'organizzazione e della collaborazione scientifica, necessità di cui proprio in questi giorni tanto si discute e che si è già imposta nelle Scienze sperimentali.

*
* * *

Le Sue prime ricerche furono compiute fra il 1890 e il 1897 nell'Istituto di Fisica di Zurigo. Esse riguardano, principalmente, quei fenomeni, di grande importanza pratica, che si manifestano nei dielettrici imperfetti e che anche oggi non sono del tutto chiariti. Si tratta di ricerche di carattere prevalentemente sperimentale, non mancano però, in base alla teorie accreditate verso la fine del secolo scorso, approfondite discussioni dei risultati ottenuti. In particolare, dirò che Egli ha studiato accuratamente le proprietà dielettriche della seta, ha compiuto, fra i primi, misure d'energia dissipata per isteresi dielettrica e ha dimostrato come l'isteresi dielettrica alteri la capacità di un condensatore, però in quantità trascurabili per i bisogni della pratica. In seguito, valendosi di questi risultati e di altri Suoi studi poteva compiere importanti lavori sull'impiego dei condensatori per le trasmissioni a corrente alternata e in particolare sui condensatori a alta tensione.

Nel laboratorio di Zurigo Egli compì anche misure sulla deviazione di ellissoidi dielettrici o conduttori, in un campo elettrico uniforme, ottenendo in tal modo metodi per la misura di elevate differenze di potenziale e di costanti dielettriche, anticipando così, e di parecchi anni, risultati di noti studiosi stranieri.

(2) « L'Elettrotecnica », IV, p. 562 (1917).

(3) « L'Elettrotecnica », VI, p. 276 (1919).

Si occupò a varie riprese dei fenomeni magnetici. Quando era ancora a Zurigo studiò i corpi diamagnetici dimostrando sperimentalmente che essi non presentano isteresi e che la loro permeabilità non dipende dall'intensità del campo magnetico; questi risultati appaiono conformi alle concezioni teoriche sul diamagnetismo, che però vennero in luce circa dieci anni dopo la pubblicazione della Sua memoria.

Qualche anno più tardi il Suo interesse fu attirato dal comportamento dei corpi ferromagnetici che tanta importanza presentano nella tecnica. È ben noto che in questi corpi si manifestano i complicati fenomeni della saturazione e dell'isteresi che non si possono sottoporre ad una rigorosa trattazione teorica. Per superare queste difficoltà, e raggiungere risultati soddisfacenti e utili per le applicazioni, Egli procedette prevalentemente per via sperimentale, ma coordinando i risultati raggiunti con considerazioni teoriche ad un tempo semplici e non troppo lontane dalla realtà che la Sua acuta visione dei fenomeni fisici Gli permetteva di ricavare. Meritano, a mio parere, di essere particolarmente citati lo studio sperimentale sul discusso problema delle variazioni delle perdite d'isteresi al variare della frequenza e sulla questione connessa della viscosità magnetica; Egli dimostra che quest'ultima non esiste e che l'energia dissipata non varia con la frequenza, almeno per valori non troppo elevati di questa grandezza; tali risultati possono ritenersi ormai acquisiti. Più recentemente (nel 1928), in collaborazione col figlio Paolo, indicò un metodo per misurare le perdite per isteresi in una parte circoscritta di un circuito magnetico; nel 1924 calcolò l'energia necessaria per ottenere calamite artificiali e di questo risultato indicò varie applicazioni tecniche.

D'interesse notevole è la Sua Memoria sulla propagazione del magnetismo nelle aste rettilinee di ferro, presentata, nel 1909, a questa Accademia con una lusinghiera relazione di Vito Volterra e di Pietro Blaserna. Era stato già osservato che la magnetizzazione di un'asta rettilinea di ferro, eccitata a una sua estremità da una spirale percorsa da corrente, si distribuisce nell'asta con legge di tipo esponenziale decrescente e che, se la corrente eccitatrice è alternata, la magnetizzazione presenta una variazione di fase tale da far supporre una velocità di propagazione del magnetismo ovviamente diversa da quella delle perturbazioni elettromagnetiche. Nella Memoria in discorso, dopo aver sottoposto a un'acuta critica tutte le ricerche precedenti sia teoriche che sperimentali, Egli anzitutto indica un dispositivo sperimentale che rende più facile l'applicazione di una teoria approssimata da Lui stesso istituita, teoria che non presuppone una particolare velocità di propagazione del magnetismo, ma invece tiene conto delle correnti indotte. Le Sue esperienze confermarono la Sua teoria quanto la grandezza della magnetizzazione; a proposito delle differenze di fase Egli notò qualche deviazione fra risultati teorici e sperimentali (che come Egli osservò potevano attribuirsi a fenomeni trascurati come l'isteresi); comunque poté sicuramente dimostrare l'inesistenza di una velocità di propagazione del magnetismo e che quindi i fenomeni osservati da altri Autori erano dovuti, essenzialmente, alle correnti indotte.

Nel 1915 e negli anni successivi si dedicò allo studio del cosiddetto «effetto pelle» che consiste, com'è ben noto, nella tendenza delle correnti alternate che percorrono un conduttore cilindrico ad addensarsi verso la sua periferia, provocando variazione della resistenza e della reattanza del conduttore. La teoria di questo fenomeno era stata sviluppata da tempo, supponendo però la permeabilità costante e nulla l'isteresi, il che non avviene nei materiali ferro-magnetici; quindi la teoria non è applicabile, per esempio, alle correnti che percorrono le rotaie della trazione elettrica a corrente alternata. Egli, dopo una serie di ricerche teoriche e di accurate misure, con opportune considerazioni e approssimazioni, dimostrò come la teoria poteva adattarsi anche per i suddetti materiali, ottenendo così formule per la resistenza e la reattanza dei conduttori cilindrici ferromagnetici più che sufficienti per i bisogni della pratica.

Questi studi Lo portarono a prendere in esame le proprietà dei solenoidi formati da materiale magnetico. In questo caso, anche nell'ipotesi della permeabilità costante, la teoria presenta notevoli difficoltà. Ciò nonostante, in una Memoria inserita negli «Atti» di questa Accademia del 1916, Egli, dopo avere secondo il Suo solito metodo riassunti e acutamente analizzati i lavori teorici e sperimentali pubblicati sull'argomento, valendosi di numerose esperienze da Lui eseguite riuscì, anche in questo caso, con opportune considerazioni ad indicare formule atte ad esprimere la resistenza e la reattanza dei solenoidi ferromagnetici.

Notevoli sono pure le Sue ricerche sulle linee. Nel 1894 aveva pubblicato una Memoria in cui calcolava la corrente in un conduttore rettilineo, aperto, ruotante in un campo magnetico, in sostanza Egli determinava la corrente in una linea finita soggetta a forze elettromotrici uniformemente distribuite. Fu questo il primo lavoro da Lui dedicato alle linee, argomento che riprese nel periodo della Sua maturità e precisamente nel 1917, quando, nel Suo laboratorio di Napoli, costruì, primo in Italia, un modello di una linea, anticipando così l'uso dei modelli ora divenuto frequente nella tecnica. Il modello di cui parliamo Gli permise importanti ricerche; in particolare poté mettere in evidenza e misurare la fondamentale e le armoniche superiori che possono aversi in una linea finita (o se si vuole in un'antenna radio) con eccitazione smorzata o persistente. Queste ricerche e alcune richieste di società industriali Lo portarono ad ampi studi sulle sovratensioni che possono manifestarsi nelle linee a alto potenziale e ai relativi sistemi di protezione. Non mi soffermerò ulteriormente su questo argomento, non solo perché non posso addentrarmi in questioni di carattere tecnico, ma perché desidero parlare, sia pure brevemente, anche di un altro che tanto attirò la Sua attenzione e cioè dei fondamenti scientifici della Elettrotecnica, Scienza che Egli insegnava con vera passione.

Nel 1908, l'elettrotecnico americano Carlo Hering aveva sollevato dubbi sulle leggi dell'induzione elettromagnetica ed aveva anzi costruito un apparecchio che apparentemente le contraddiceva; un altro apparecchio era stato ideato più tardi da Andrea Blondel. In un'importante Memoria il Lombardi, con un cor-

retto enunciato di quelle leggi, dimostra come si possano facilmente dissipare i dubbi avanzati da Hering e da Blondel. Più tardi, lo stesso Hering, in base ad osservazioni ed esperienze eseguite su vene fluide percorse da correnti, formulò riserve su altre leggi dell'elettrodinamica, precisamente sulle leggi delle azioni fra correnti elettriche. Egli, indipendentemente da altri scienziati, dimostrò che le osservazioni di Hering erano in accordo con le leggi dell'elettromagnetismo, tuttavia sia il Lombardi sia gli altri scienziati, giunsero a tale risultato interpretando quelle leggi in maniera differente gli uni dagli altri. Ne seguì così, intorno al 1925, un'ampia polemica alla quale intervenne, per invito del Lombardi stesso, anche Giovanni Giorgi; la polemica fu fertile perché contribuì a chiarire i fondamenti dell'elettrodinamica e i limiti della loro validità.

Quando nel 1933 un fisico americano, E. Weber, espose alcune esperienze da cui deduceva che la corrente continua, in un conduttore omogeneo, sotto l'azione di un campo magnetico tendeva ad addensarsi in alcune parti del conduttore, il Lombardi colse occasione per portare una nuova conferma alle leggi fondamentali dell'elettrotecnica. Egli infatti, mediante accurate esperienze compiute in collaborazione col Bottani, dimostrò del tutto insussistente il risultato del fisico americano e quindi che l'azione del campo magnetico sulle correnti elettriche si riduce ai ben noti fenomeni messi in evidenza da Hall e da Corbino.

Debbo di necessità sorvolare su altre pubblicazioni del Lombardi, però ricorderò ancora che a Lui si devono ricerche sul trasformatore di fase Ferraris-Arnò, sulle macchine asincrone, sull'arco elettrico, sui filtri per corrente intensa. Ricorderò l'apparecchio da Lui ideato atto a determinare le armoniche superiori delle grandezze alternative. Ricorderò che Egli con conferenze o articoli volle far conoscere i progressi più importanti che venivano compiuti nella fisica e nell'elettrotecnica, le Sue mirabili rievocazioni o commemorazioni di illustri scienziati (i Suoi articoli sull'opera di Michele Faraday e sulla vita e l'opera di Guglielmo Marconi si rileggono ancora con vero diletto), le relazioni dei suoi viaggi di studio, dal primo compiuto assieme a Galileo Ferraris per visitare, a Francoforte sul Meno, l'Esposizione internazionale di elettricità, al viaggio in Giappone nel 1929. Ma desidero soprattutto ricordare il Suo trattato sui principii scientifici dell'elettrotecnica e il Suo trattato di elettrotecnica, trattati che riproducono i Suoi corsi e che, per quanto pubblicati da molti anni, si consultano ancora con vero profitto.

*
* * *

Benché io abbia spesso meditato sui trattati e su alcune Memorie di Luigi Lombardi, non ebbi però l'onore di conoscerLo personalmente. Ma so, per numerose e autorevoli testimonianze, di poter affermare che Egli fu uomo di elevate virtù, di profonda e aperta fede cristiana. E ritengo giusto chiudere questa mia modesta rievocazione con le parole che Egli stesso

pronunciò nella commemorazione del Suo amico e collega Giuseppe Sartori ⁽⁴⁾: « Il retaggio di bontà che Egli ha legato ai Suoi figli è infinitamente più prezioso del tesoro che avrebbe potuto accumulare per essi mercanteggiando i frutti del Suo ingegno; l'esempio che Egli ha diffuso nella Sua scuola soverchia per valore morale il frutto delle più sottili teorie ».

PUBBLICAZIONI DI LUIGI LOMBARDI.

Un elenco completo si trova in appendice alla commemorazione di Rinaldo Sartori, « Atti Accademia delle Scienze di Torino », pag. 615-630 (1958-59).

(4) « L'Elettrotecnica », XXIX, p. 419 (1937).

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Anziano Crocco chiede di essere dispensato dalla presidenza e delega a tale ufficio il Collega Cassinis che lo segue immediatamente nell'ordine di anzianità.

Il Socio Anziano Cassinis, prima di dare la parola al Collega Graffi, incaricato di commemorare il compianto Socio Lombardi, desidera esprimere i sentimenti di affettuosa partecipazione di tutta la Classe al tributo d'omaggio che verrà reso alla memoria dell'illustre Scienziato e ricorda come Egli, nonostante le precarie condizioni di salute, sia stato presente fino all'ultimo alle tornate mensili, sempre attivo e sempre desideroso di partecipare alla vita dell'Accademia.

Il prof. Cassinis comunica quindi che il Presidente dell'Accademia professor Giordani, forzatamente assente, ha inviato la più calda espressione di partecipazione, mentre il Presidente della Classe di Scienze Morali, Storiche e Filologiche prof. Arangio-Ruiz ha fatto pervenire l'affettuosa adesione della suddetta Classe.

Messaggi di adesione sono stati anche inviati dall'ing. Pietro Bono, Presidente dell'Istituto Elettrotecnico « Galileo Ferraris », rappresentato dal prof. ing. Paolo Lombardi, dal prof. Giovanni Someda, Presidente del Comitato Elettrotecnico Italiano, dal prof. Amedeo Giacomini, Direttore dello Istituto Nazionale di Ultracustica del C.N.R. e dal dott. Giuseppe Vallauri.

Il Socio Graffi rievoca la nobile figura di uomo e di scienziato di Luigi Lombardi.

Il Socio Anziano Cassinis ringrazia il prof. Graffi per la sua elevata orazione e rinnova ai familiari del prof. Lombardi, presenti alla cerimonia, la espressione del più vivo cordoglio dell'Accademia e suo personale per la scomparsa dell'illustre Consocio.

Il prof. Cassinis comunica che il Presidente Giordani ha inviato ai Colleghi, a mezzo del Cancelliere, i suoi sinceri ringraziamenti per l'affettuoso interessamento da tutti dimostratogli e il suo più cordiale saluto e, mentre è lieto di informare la Classe che le condizioni di salute del Presidente vanno costantemente migliorando, rinnova il fervido voto che egli possa ben presto riprendere il suo posto.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Sansone presenta il 1° volume delle sue « Equazioni differenziali nel campo reale » in lingua giapponese. Questa traduzione, che è stata curata dal noto analista Masuo Hukuhara della Università di Tokyo e dal dottor

Iikubo, è edita in forma straordinariamente artistica dalla Hirokawa Publishing Co. di Tokyo. Una precedente traduzione in lingua russa tanto del primo che del secondo volume delle «Equazioni differenziali nel campo reale» del prof. Sansone comparve negli anni 1953 e 1954.

Il Socio Califano presenta un volume dal titolo «Pietro Rondoni *in memoriam*», curato da lui e dai proff. Deotto e Di Marco, contenente commemorazioni e necrologi dell'insigne patologo.

Il Socio Perucca presenta il 1° volume della sua «Fisica Generale e Sperimentale» nella VII edizione, e confessa di effettuare tale presentazione non senza compiacimento perché essa dimostra che la sua opera è accettata agli studiosi italiani e perché sa che il compito da lui assunto è sentito oggi come non mai.

Non poco coraggio a riprendere il lavoro, necessario alla revisione, gli è venuto dalle parole di eminenti fisici moderni (Slater, Shokley).

È stato un lavoro non semplice sia dal punto formale che da quello sostanziale. Non ritiene che sia il caso di intrattenersi sulle modificazioni formali, ma desidera illustrare brevemente quelle sostanziali che si avvertono in particolare nella Metrologia, la quale fa in questi anni passi da gigante verso una unificazione che consiste bensì in un insieme di convenzioni ma universalmente accettate, con la conseguenza che è facile prevedere l'affermarsi del Sistema Unico di Misure stabilito dall'ultima Conférence Générale des Poids et Mesures.

Altre importanti modifiche egli ha introdotto nella parte riguardante la meccanica, sviluppandola in modo che, senza seguire troppo la strada di Mach, non facilmente accetta dagli studenti, si comprendesse come in ogni caso, anche nella statica, sia la massa e non la forza ad essere grandezza fondamentale.

Sensibili ritocchi egli ha apportato anche ai capitoli riguardanti l'acustica, la termodinamica e la tecnica del vuoto, campo questo che ha cercato di aggiornare con la sorprendente conclusione che, proprio nel periodo necessario all'Editore per la pubblicazione del libro, nuovi risultati venissero ottenuti verso limiti spettacolari rispetto ai precedenti.

Seguirà prossimamente, condotto con gli stessi criteri, il secondo volume dell'opera.

Il Presidente desidera mettere in evidenza come lo sforzo che il Collega Perucca va facendo nel campo della Metrologia, in favore del Sistema Unico, sia degno della massima considerazione. Ricorda, in particolare, che il volume del prof. Perucca è il primo nel quale è usato il termine *BES*, proposto dal Collega Polvani ed accolto dalla Commissione Italiana di Metrologia per indicare l'unità di massa ($Bes = kg$ — massa) ed auspica che questa unità possa affermarsi definitivamente, eliminando così il grave e secolare inconveniente della confusione tra $kg(massa)$ e $kg(peso)$.

Il Socio Polvani ringrazia il Collega Perucca per avere introdotto nella sua opera il già citato termine *BES*.

Il Presidente rinnova al Socio Polvani l'espressione del più vivo compiacimento per avere egli ideato una denominazione che non si presta alla confusione dei termini sopra lamentata.

Il Socio Montalenti presenta la terza edizione del suo « Compendio di Embriologia » nel quale sono pubblicate le lezioni da lui tenute nell'Università di Napoli, rivolte agli studenti di Medicina, che debbono preparare la parte embriologica dell'esame di Biologia e Zoologia Generale, o di Istologia ed Embriologia Generale.

Presenta poi la sua opera intitolata « L'Evoluzione », contenente il testo alquanto ampliato di una serie di lezioni sulla Evoluzione biologica che egli ha svolto per incarico della RAI. L'Autore si augura che tale opera possa riuscire utile a coloro che, non specializzati in Biologia, desiderino qualche informazione sulla storia dell'evoluzionismo e sulla posizione di tale teoria nella scienza contemporanea.

Il predetto Socio Montalenti presenta infine una edizione italiana de « L'Origine delle specie » di Carlo Darwin. Si tratta di una nuova traduzione dovuta alla dott.ssa Luciana Fratini, presentata ai lettori italiani da una introduzione del Montalenti, alla quale l'Editore Einaudi-Boringhieri ha dato una veste decorosa. È da augurarsi che molti lettori, in occasione del centenario della pubblicazione dell'*Origine delle specie* si accostino a questa opera sempre viva e di fondamentale importanza per la scienza moderna.

Il Socio Picone presenta, con le seguenti parole, una ristampa, in una edizione Dover, della traduzione inglese delle conferenze tenute da Vito Volterra nel 1925 all'Università di Madrid:

« Da pochi mesi è apparsa, negli Stati Uniti d'America, una ristampa, in un'edizione Dover, della traduzione inglese delle conferenze tenute da Vito Volterra, nel 1925, all'Università di Madrid sulla "Teoria dei funzionali e delle equazioni integrali ed integro-differenziali" ».

« Questa ristampa – dedicata alla memoria di Vito Volterra – ha lo scopo, com'è dichiarato nella prefazione, dovuta a Griffith Evans, di diffondere le idee del grande matematico italiano, tuttora feconde di progresso, fra i giovani matematici americani, in attesa della pubblicazione della sua Opera omnia che sarà presto compiuta in Italia, ad iniziativa dell'Accademia dei Lincei.

« Ho l'onore di offrire in omaggio all'Accademia, a nome di Enrico Volterra, una copia di questo bel libro. Esso ha molti pregi, costituiti anche dalla citata prefazione di Evans, nella quale la singolare figura di Vito Volterra è mirabilmente rappresentata, non soltanto come matematico, ma anche come umanista di interessi i più varii ed elevati; dalla commemorazione di Vito Volterra, scritta nel 1941, poco dopo la di Lui morte, dal sommo analista Edmund Whittaker, e pubblicata negli Atti della Royal Society; da un elenco, che direi completo, degli scritti di Vito Volterra ».

Il Presidente prende atto con viva soddisfazione che la citata ristampa rappresenta una prima manifestazione delle onoranze che verranno tributate quest'anno alla memoria di Vito Volterra nel centenario della nascita.

Ringrazia quindi tutti i Soci che hanno offerto opere in omaggio alla Accademia.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci Grandi, Tonzig, Caglioti (per conto del Collega Natta), E. Bompiani, Cambi, Cotronei e Picone.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

APARO E. – Su un procedimento di approssimazione secondo Cebyscev (pres. dal Socio M. PICONE).

COSSU A. – Movimenti speciali in una varietà a connessione tensoriale dotata di trasporto assoluto (pres. dal Socio E. BOMPIANI).

PELLEGRINO F. – Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali (pres. dal Socio F. SEVERI).

PELLEGRINO F. – Sul coniugato mod m di un numero intero (pres. dal Socio F. SEVERI).

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Sansone, a nome dei Colleghi Picone e Miranda (relatore), legge le relazioni sulle seguenti Memorie:

1° Sebastião e Silva José: « Le calcul opérationnel pour des opérateur à spectre non borné ».

2° Halina Milicer Gruzewska: « Le second théorème d'unicité de solution d'un système parabolique d'équations linéaires avec les coefficients holdériens ».

Entrambe le relazioni, che concludono proponendo la stampa dei suddetti lavori nelle Memorie accademiche, sono messe ai voti dal Presidente, una dopo l'altra, e approvate all'unanimità.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 16 gennaio 1960

- CALIFANO Luigi. — Vedi: *Pietro Rondoni. In memoriam.*
- DARWIN Charles. — *L'origine delle specie*. Introduzione di Giuseppe Montalenti, professore di Genetica nell'Università di Napoli. Torino, Edizioni Scientifiche Einaudi, 1959. Pp. LXXI-552, in-8° (Biblioteca di Cultura Scientifica, 61).
- DEOTTO Romolo. — Vedi: *Pietro Rondoni. In memoriam.*
- DI MARCO A. — Vedi: *Pietro Rondoni. In memoriam.*
- DRAKE M. Stillman. — *Galileo Gleanings. V. The Earliest Version of Galileo's « Mechanics »*. Estr. da « Osiris », vol. XIII, 1958.
- ELLISON M. A. — *Dunsink Observatory in 1958*. Estr. da « The Irish Astronomical Journal », vol. V, 1959, n. 5.
- EVANS Griffith C. — Vedi: VOLTERRA Vito.
- EVANS Herbert M. — *Men and moments in the history of science*. Seattle, University of Washington Press, 1959. Pp. VIII-226, in-8°.
- HUKUHARA Masuo. — Vedi: SANSONE Giovanni.
- ISTITUTO IDROGRAFICO DELLA MARINA, GENOVA. — *Manuale dell'Ufficiale di Rotta*. 4ª ed. Vol. I. Genova, Tipo-Litografia dell'Istituto Idrografico della Marina, 1959. Pp. XXIII-476, in-8°, con figg. e tavv.
- Komunikaty. VI Jubileuszowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego 8-12 września 1959*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1959. Pp. 477, in-8°, con figg.
- Materialy po geologii i razrabotke nef-tjanyh mestoroždenij Azerbajdžana*. Baku, Izdatel'stvo Akademii Nauk Azerbajdžanskoy SSR, 1959. Pp. 316, in-8°, con figg.
- MONTALENTI Giuseppe. — *Compendio di embriologia ad uso degli studenti di medicina*. Con 180 figure e 14 tavole fuori testo. 3ª ed. Napoli, Casa Editrice V. Idelson di E. Gnocchi e F°, 1959. Pp. XV-299, in-8°.
- MONTALENTI Giuseppe. — *L'evoluzione*. Torino, Edizioni Radio Italiana, 1958. Pp. 256, in-8°, con figg. e tavv. (Saggi, 27). — Vedi: DARWIN Charles.
- National (The) Science Foundation and the Life Sciences*. Prepared for the Committee on Government Operations United States Senate and its Subcommittee on Reorganization and International Organizations (pursuant to S. Res. 347, 85th Congress, and S. Res. 42, 86th Congress). November 16, 1959. Washington, United States Government Printing Office, 1959. Pp. XIV-96, in-8°.
- Pattern of incidence of certain diseases throughout the world. Opportunities for research through ipidemiology*. Prepared for the Committee on Government Operations United States Senate and its Subcommittee on Reorganization and International Organizations (pursuant to S. Res. 347, 85th Congress, and S. Res. 42, 86th Congress). November 9, 1959. Washington, United States Printing Office, 1959. Pp. XIV-54, in-8°.
- Pietro Rondoni. In memoriam*. A cura di L. Califano, R. Deotto, A. Di Marco. Milano, per i tipi della Tipografia Antonio Cardani, 1959. Pp. 190, in-8°, con tavv.
- ROGLIANO Giuseppe. — *L'Autostrada del Sole da Salerno a Reggio Calabria. L'attraversamento della Provincia di Cosenza. Itinerari e geognosia dei terreni attraversati*. Cosenza, 10 agosto 1959. Cosenza, Tip. S.C.A.T., 1959. Pp. 61, in-8°, con tavv.
- RONDONI Pietro. — Vedi: *Pietro Rondoni. In memoriam.*
- ROSSINI Angelo. — *Spiegata l'origine delle forze molecolari*. Vetralla (Viterbo), 1959. Pp. 6, in-4° (Dattiloscritto).

- SANSONE Giovanni. — *Equazioni differenziali nel campo reale*. Vol. I. Tokyo, Hirokawa Publishing Co., 1959. Pp. 362, in-8° [Traduzione in lingua giapponese curata dal prof. Masuo Hukuhara].
- SMYTH M. J. — *Dunsink Observatory during 1957*. Estr. da «The Irish Astronomical Journal», vol. V, 1958, n. 1.
- *Impressions of the IGY and IAU Congresses in Moscow*. Estr. da «The Irish Astronomical Journal», vol. V, 1959, n. 5.
- STEVENS Jean Claude Yves. — *Contribución a la Explotación Racional a la Conservación y al Mejoramiento de los Suelos y de los Recursos Naturales Renovables de El Salvador*. San Salvador, Editorial Universitaria, 1959. Pp. 66, in-8°, con tavv.
- VOLTERRA Vito. — *Theory of functionals and of integral and integro-differential equations*. Dover edition with a preface by Professor Grittith C. Evans. A Bibliography of Vito Volterra and a Bibliography of his Published Works by Sir Edmund Whittaker. New York, Dover Publications, inc., 1959. Pp. 39-XIV-226, in-8°.
- VSESOJUZNAYA KONFERENCIJA (IV) PO SELEVYM POTOKAM. — *Materialy*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1959. Pp. 232, in-8°, con figg.
- WHITTAKER Edmund. — Vedi: VOLTERRA Vito.
- WOJCIECHOWSKA Maria. — *Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk po drugiej wojnie światowej*. Estr. da «Roczniki Historyczne», vol. XXIII, 1957.
- WOJTKOWSKI Andrzej. — *Stulecie Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk*. Estr. da «Roczniki Historyczne», vol. XXIII, 1957.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 13 febbraio 1960

Presiede il Socio anziano ANGELO BIANCHI

NOTE DI SOCI

Analisi matematica. — *Su un criterio sufficiente in un classico problema di calcolo delle variazioni.* Nota del Socio MAURO PICONE^(*) dedicata a MARSTON MORSE.

Nella XII Riunione della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, che ebbe luogo a Catania nell'aprile del lontano 1923, presentai una comunicazione (cfr. gli Atti della detta Riunione, p. 2 del volume II) concernente un criterio sufficiente nel Calcolo delle Variazioni, della quale, negli Atti stessi, trovai soltanto un rapidissimo cenno, certo non bastevole a farne conoscere il contenuto con completezza, efficace sia pure minimamente. Venuti casualmente, fra le mani, in questi giorni, dopo quasi un quarantennio di indisturbata, forse non meritata sepoltura, l'ingiallito manoscritto al quale consegnai, in quel tempo, l'estesa esposizione della detta comunicazione, e trovatone il contenuto degno, ancor oggi, di pubblicazione, mi onoro di comunicarlo all'Accademia con la Nota presente, che oso dedicare a Marston Morse, per portare, purtroppo inadeguatamente, il richiesto mio contributo alla celebrazione del giubileo scientifico di questo eminente cultore dell'importante ramo dell'Analisi matematica al quale appartiene l'argomento della Nota stessa.

Ovviamente, pervenuti ad isolare un elemento z , di un determinato insieme E di elementi z , che verifichi le acquisite condizioni necessarie affinché l'elemento stesso fornisca il minimo, nell'insieme E , di una funzione reale $\varphi(z)$, definita in E , sarà tanto più utile il possesso di un criterio suffi-

(*) Presentata nella seduta del 13 febbraio 1960.

ciente ad assicurare la detta circostanza, quanto meno restrittive saranno le ipotesi sulle quali si fonda il criterio. Di due criteri entrambi sufficienti affinché $\varphi(\xi)$ dia il minimo di $\varphi(z)$ in E , dirò che uno di essi è *meno restrittivo* dell'altro, se le ipotesi sulle quali poggia sono contenute in quelle dell'altro e non le esauriscono.

Orbene, presso a considerare, per esempio, il caso particolare della funzione reale $\varphi(z)$, che dipende dalla funzione reale $z(x, y)$ delle due variabili reali x e y , appartenente ad un insieme E di funzioni di classe C' definite in un dominio D del piano (x, y) , avendosi

$$(1) \quad \varphi(z) \equiv \int_D f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) dx dy,$$

si troveranno, nella Nota presente, tre criteri $\Gamma_1(\xi)$, $\Gamma_2(\xi)$, $\Gamma_3(\xi)$, sufficienti per il minimo, ciascuno più restrittivo del precedente, essendo, inoltre, il classico criterio, che indicherò con $W(\xi)$, di Weierstrass, più restrittivo dell'ultimo $\Gamma_3(\xi)$.

È da osservare che è facile estendere i detti criterii al caso della funzione

$$\varphi(z) \equiv \int_D f\left(x_1, x_2, \dots, x_r, z, \frac{\partial z}{\partial x_1}, \frac{\partial z}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial z}{\partial x_r}\right) dx_1 dx_2 \dots dx_r,$$

nella cui definizione z designa un vettore ad un qualsivoglia numero q di componenti ⁽¹⁾.

Osserverò anche che i criteri sufficienti di E. E. Levi ⁽²⁾, estesi dal Miranda ⁽³⁾ a quelli per il minimo della funzione $\varphi(z)$, data dalla (1), non sono più restrittivi dei criteri di Weierstrass, né questi di quelli, avendo però questi ultimi il pregio di una più facile applicabilità.

1. - IL CRITERIO $\Gamma_1(\xi)$. - Designino:

D un dominio regolare, internamente connesso, del piano reale (x, y) ;

G un insieme di punti del piano reale (u, v) ;

$\xi(x, y)$ una funzione reale, di classe C' , definita in D , le cui derivate prime ξ_x e ξ_y , sono per (x, y) in D , le coordinate di un punto di G ;

$\rho_1(x, y)$ e $\rho_2(x, y)$ due funzioni, definite in D , potendo esse anche divenire o essere sempre infinite, verificanti le condizioni:

$$\rho_1(x, y) \geq 0 \quad , \quad \rho_2(x, y) \geq 0 \quad , \quad \text{in } D,$$

$$\rho_1(x, y) + \rho_2(x, y) > 0 \quad , \quad \text{nell'interno di } D;$$

(1) Nel mio corso di *Calcolo delle Variazioni* [Catania, Circolo Matematico (1922)], alle pagine 308-319, sono dati i criterii $\Gamma_1(\xi)$ e $\Gamma_2(\xi)$, nel caso $q = r = 1$.

(2) E. E. LEVI, *Sulle condizioni sufficienti per il minimo nel Calcolo delle Variazioni* [«Rend. dell'Accademia dei Lincei», Nota I e II (1911) e Nota III e IV (1912)]. *Sui criteri sufficienti per il massimo e per il minimo nel Calcolo delle Variazioni* [«Annali di Matematica pura ed applicata» (1913)].

(3) C. MIRANDA, *Condizioni sufficienti per il minimo degli integrali doppi* [«Rend. dell'Accademia d'Italia» (1934)].

$T(\bar{z}, \rho_1, \rho_2)$ il dominio dello spazio (x, y, z) , definito dal verificarsi delle condizioni:

$$(x, y) \in D,$$

$$\bar{z}(x, y) - \rho_1(x, y) \leq z \leq \bar{z}(x, y) + \rho_2(x, y);$$

$f(x, y, z, u, v)$ una funzione reale del punto (x, y, z, u, v) continua al variare, indipendentemente l'uno dall'altro, del punto (x, y, z) in T e dal punto (u, v) in G , cioè continua nell'insieme $T \times G$;

$E(T \times G)$ l'insieme - al quale appartiene $\bar{z}(x, y)$ - delle funzioni

$$z = z(x, y),$$

della classe C' in D , per le quali il punto $[x, y, z(x, y)]$ è in T e il punto (z_x, z_y) in G , verificanti l'eguaglianza

$$z(x, y) = \bar{z}(x, y) \quad , \quad \text{su } \bar{\mathfrak{F}}D,$$

in ogni punto della frontiera $\bar{\mathfrak{F}}D$ del dominio D .

Per ogni funzione $z(x, y)$ di $E(T \times G)$, risulta definita, dalla (1), una funzione reale $\varphi(z)$ e vogliamo considerare, nelle ipotesi poste, un criterio sufficiente affinché la funzione $\bar{z}(x, y)$, fornisca il minimo valore di $\varphi(z)$ in $E(T \times G)$. Si osservi che tali ipotesi non richiedono affatto che il punto $[x, y, \bar{z}(x, y), \bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)]$ sia interno all'insieme $T \times G$, anche quando il punto (x, y) risulti interno al dominio D o il punto $[x, y, \bar{z}(x, y)]$ a T , potendo altresì l'insieme G essere addirittura sprovvisto di punti interni.

Nel dominio T è possibile costruire tre funzioni:

$$A(x, y, z) \quad , \quad B(x, y, z) \quad , \quad C(x, y, z),$$

del punto (x, y, z) , continue con le loro derivate parziali

$$A_x(x, y, z) \quad , \quad B_y(x, y, z) \quad , \quad C_z(x, y, z),$$

per le quali ivi si abbia identicamente,

$$(2) \quad A_x + B_y + C_z = 0.$$

Basterà, perciò, definire, affatto arbitrariamente, in T , le funzioni A e B , continue con le derivate parziali A_x e B_y , e quindi porvi:

$$(3) \quad C(x, y, z) = \bar{C}(x, y) - \int_{\bar{z}(x, y)}^z [A_x(x, y, \zeta) + B_y(x, y, \zeta)] d\zeta,$$

designando $\bar{C}(x, y)$ un'arbitraria funzione continua in D . Per ogni funzione (x, y) dell'insieme $E(T \times G)$, l'integrale

$$\int_D \{C[x, y, z(x, y)] - A[x, y, z(x, y)]z_x - B[x, y, z(x, y)]z_y\} dx dy,$$

ha un valore costante, al variare della funzione, in virtù della (2), e pertanto, se riesce, identicamente in D ,

$$C(x, y, z) - A(x, y, z) z_x - B(x, y, z) z_y = f(x, y, z, z_x, z_y),$$

per il che, lasciando A e B affatto arbitrario, basta, a norma della (3), porre in T ,

$$C(x, y, z) = f(x, y, z, z_x, z_y)$$

$$+ A(x, y, z) z_x + B(x, y, z) z_y - \int_{z(x, y)}^z [A_x(x, y, \zeta) + B_y(x, y, \zeta)] d\zeta,$$

si ha, per qualunque funzione $z(x, y)$ di $E(T \times G)$,

$$\varphi(z) = \int_D (C - Az_x - Bz_y) dx dy,$$

e quindi, per la variazione $\Delta\varphi(z)$ della funzione $\varphi(z)$, relativa al passaggio dalla funzione $z(x, y)$ alla $z(x, y)$,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi(z) &= \int_D [f(x, y, z, z_x, z_y) + Az_x + Bz_y - C] dx dy = \\ &= \int_D \left\{ f(x, y, z, z_x, z_y) - f(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \right. \\ &\quad + z_x A(x, y, z) - \bar{z}_x A(x, y, \bar{z}) + z_y B(x, y, z) - \bar{z}_y B(x, y, \bar{z}) \\ &\quad \left. + \int_{\bar{z}(x, y)}^z [A_x(x, y, \zeta) + B_y(x, y, \zeta)] d\zeta \right\} dx dy. \end{aligned}$$

Si ha dunque il criterio seguente sufficiente di minimo.

CRITERIO $\Gamma_1(z)$. - La funzione $\bar{z}(x, y)$ fornisce il minimo di $\varphi(z)$ in $E(T \times G)$ se è possibile definire, in T , due funzioni $A(x, y, z)$ e $B(x, y, z)$, continue con le loro derivate parziali A_x e B_y , in modo che sia verificata, in $T \times G$, l'equazione integrodifferenziale lineare,

$$\begin{aligned} (4) \quad & f(x, y, z, u, v) + uA(x, y, z) + vB(x, y, z) - C(x, y, z) \equiv \\ & f(x, y, z, u, v) - f(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \\ & + uA(x, y, z) - \bar{z}_x A(x, y, \bar{z}) + vB(x, y, z) - \bar{z}_y B(x, y, \bar{z}) \\ & + \int_{\bar{z}(x, y)}^z [A_x(x, y, \zeta) + B_y(x, y, \zeta)] d\zeta \geq 0, \end{aligned}$$

e, in altre parole, se f può, in $T \times G$, mettersi nella forma:

$$(4') \quad \begin{aligned} f(x, y, z, u, v) &= p(x, y, z, u, v) + f(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \\ &- uA(x, y, z) + \bar{z}_x A(x, y, \bar{z}) - vB(x, y, z) + \bar{z}_y B(x, y, \bar{z}) \\ &- \int_{\bar{z}(x, y)}^z [A_x(x, y, \zeta) + B_y(x, y, \zeta)] d\zeta, \end{aligned}$$

designando $p(x, y, z, u, v)$ un'arbitraria funzione, continua e non negativa in $T \times G$ e $A(x, y, z)$, $B(x, y, z)$ due arbitrarie funzioni continue in T , con le derivate A_x e B_y ⁽⁴⁾.

Sussistono i teoremi seguenti.

I. Per ogni soluzione (A, B) dell'inequazione (4) deve essere, in $D \times G$, verificata la seguente:

$$(4_0) \quad \begin{aligned} f(x, y, \bar{z}, u, v) - f(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \\ + (u - \bar{z}_x) A(x, y, \bar{z}) + (v - \bar{z}_y) B(x, y, \bar{z}) \geq 0. \end{aligned}$$

Pertanto, se, per un punto (x, y) di D , il punto $[\bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)]$ è interno all'insieme G , ed esistono, determinate e finite, le derivate parziali f_u e f_v , nel punto $[u, y, \bar{z}(x, y), \bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)]$, per ogni soluzione (A, B) dell'inequazione (4) deve aversi

$$(5) \quad \begin{cases} A[x, y, \bar{z}(x, y)] = -f_u[x, y, \bar{z}(x, y), \bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)], \\ B[x, y, \bar{z}(x, y)] = -f_v[x, y, \bar{z}(x, y), \bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)], \end{cases}$$

e quindi, introdotta la funzione di Weierstrass

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}(x, y, z, u, v, u', v') &\equiv f(x, y, z, u', v') - f(x, y, z, u, v) \\ &- (u' - u)f_u(x, y, z, u, v) - (v' - v)f_v(x, y, z, u, v), \end{aligned}$$

condizione necessaria, affinché la (4) abbia una soluzione e che risulti, in $D \times G$,

$$(6) \quad \mathfrak{G}(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y, u, v) \geq 0;$$

se G è un insieme aperto e in ogni punto $[x, y, \bar{z}(x, y), \bar{z}_x(x, y), \bar{z}_y(x, y)]$ di D , esistono, determinate e finite le derivate parziali f_u e f_v , condizione necessaria affinché esista una soluzione dell'inequazione (4) è che tali derivate, per $z = \bar{z}(x, y)$, $u = \bar{z}_x(x, y)$, $v = \bar{z}_y(x, y)$, risultino funzioni del punto (x, y) ,

(4) Si osservi la banalità del risultato, per $A \equiv B \equiv 0$. Se, per esempio, si assumono le funzioni A e B indipendenti da z , si ha che la funzione $\bar{z}(x, y)$ fornisce il minimo di $\varphi(z)$ in $E(T \times G)$ se è possibile definire in D le funzioni $A(x, y)$ e $B(x, y)$, continue con le loro derivate parziali $A_x(x, y)$ e $B_y(x, y)$, in modo che risulti, in $T \times G$,

$$\begin{aligned} f(x, y, z, u, v) - f(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \\ + (u - \bar{z}_x) A(x, y) + (v - \bar{z}_y) B(x, y) + (z - \bar{z}) [A_x(x, y) + B_y(x, y)] \geq 0. \end{aligned}$$

continue in D . Soddisfatta questa condizione i valori delle componenti A e B di una soluzione (A, B) della (4) sono determinati per $z = \bar{z}(x, y)$ e dati dalle (5)⁽⁵⁾.

II. Se G contiene un intorno dell'infinito del piano (u, v) , per ogni soluzione dell'inequazione (4) deve aversi:

$$\sqrt{A^2 + B^2} \leq \lim'_{(u,v) \rightarrow \infty} \frac{f(x, y, z, u, v)}{\sqrt{u^2 + v^2}}.$$

2. IL CRITERIO $\Gamma_2(\bar{z})$. - A tale criterio, più restrittivo del precedente, si perviene nelle seguenti ipotesi.

a) Per ogni punto (x, y, z, u, v) di $T \times G$, esistono e sono continue le derivate parziali f_u e f_v ⁽⁶⁾.

b) Esistono due funzioni $H(x, y, z)$ e $K(x, y, z)$, continue in T , verificanti le condizioni:

(7) per (x, y, z) in T , il punto (H, K) è in G ;

$$(8) \quad \begin{cases} H(x, y, \bar{z}) \equiv \bar{z}_x(x, y) \\ K(x, y, \bar{z}) \equiv \bar{z}_y(x, y) \end{cases}, \quad \text{in } D,$$

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial x} f_u(x, y, z, H, K) + \frac{\partial}{\partial y} f_v(x, y, z, H, K) \equiv \\ \frac{\partial}{\partial z} [f(x, y, z, H, K) - H f_u(x, y, z, H, K) - K f_v(x, y, z, H, K)],$$

in T , con la continuità, ivi, delle derivate indicate.

(5) Adunque, se, per esempio, $f_u(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y)$ e $f_v(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y)$ riescono di classe C' in D , la funzione $\bar{z}(x, y)$ [cfr. nota (4)] fornisce il minimo di $\varphi(z)$ in E , se risulta, in $T \times G$,

$$f(x, y, z, u, v) - f(x, y, \bar{z}, u, v) + \bar{z}_x(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y, u, v) - (z - \bar{z}) \left[\frac{\partial}{\partial x} f_u(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) + \frac{\partial}{\partial y} f_v(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \right] \geq 0,$$

e pertanto, la condizione (6) - necessaria per il minimo anche se, come ha dimostrato GAUTSCHI [nella Nota: *Un'estensione agli integrali doppi di una condizione di Picone, necessaria per il minimo*, questi « Rendiconti » (1956)] il punto $(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y)$ non è sempre interno a $T \times G$ - è altresì sufficiente, se risulta in D ,

$$\frac{\partial}{\partial x} f_u(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) + \frac{\partial}{\partial y} f_v(x, y, \bar{z}, \bar{z}_x, \bar{z}_y) \equiv 0,$$

e, per ogni punto (x, y, u, v) di $D \times G$

$$f(x, y, \bar{z}, u, v)$$

è il minimo di

$$f(x, y, z, u, v)$$

al variare di z nell'intervallo $(\bar{z} - \rho_1, \bar{z} + \rho_2)$. In particolare, quest'ultima condizione è sufficiente per il minimo se $\rho_1(x, y) \rho_2(x, y) > 0$, nell'interno di D e la superficie $z = \bar{z}(x, y)$ è una estemale del problema verificante la (6).

(6) L'insieme G deve dunque essere, altresì, supposto tale che abbia senso parlare di derivazione parziale, rispetto ad u e rispetto a v .

Se, in queste ipotesi, si pone:

$$A(x, y, z) = -f_u(x, y, z, H, K),$$

$$B(x, y, z) = -f_v(x, y, z, H, K),$$

si trova:

$$f + uA + vB - C = \mathcal{E}(x, y, z, H, K, u, v)$$

e pertanto:

$$\Delta\varphi(\hat{z}) = \int_D \mathcal{E}(x, y, z, H, K, z_x, z_y) dx dy,$$

donde il

CRITERIO $\Gamma_2(\hat{z})$. — *Nelle ipotesi a) e b) la funzione $\hat{z}(x, y)$ fornisce il minimo di $\varphi(z)$ in E , se risulta, in $T \times G$,*

$$(10) \quad \mathcal{E}[x, y, z, H(x, y, z), K(x, y, z)u, v] \geq 0.$$

3. IL CRITERIO $\Gamma_3(\hat{z})$. — Alle ipotesi a) e b) aggiungiamo la seguente.

c) Le funzioni H e K sono, in T , continue con le loro derivate H_x e K_x , e, comunque si assuma il punto $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ in T , esiste una funzione $g(x, y, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, di classe C' , rispetto al punto (x, y) , in un dominio $\Omega(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ di D , verificandosi le condizioni:

$$(11) \quad \frac{\partial g}{\partial x} \equiv H(x, y, g), \quad \frac{\partial g}{\partial y} \equiv K(x, y, g), \quad g(\bar{x}, \bar{y}, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \equiv \bar{z},$$

$$\text{per } (x, y) \text{ in } \Omega, (x, y, g) \text{ è in } T \text{ e } \left(\frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y} \right) \text{ in } G,$$

$$\text{per } (x, y) \text{ su } \mathfrak{F}\Omega, (x, y, g) \text{ è su } \mathfrak{F}T.$$

In tali ipotesi il dominio T risulta solcato da una famiglia di porzioni di superficie regolari, di equazioni $z = g(x, y, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, famiglia tale che, per ogni punto $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ di T , passa sempre una ed una sola superficie della famiglia, determinando le $H(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ e $K(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, a norma delle (11), la giacitura del piano tangente alla superficie nel detto punto. Per tale motivo le funzioni $H(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ e $K(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ saranno chiamate le *funzioni di giacitura* della superficie nel punto $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$.

Ogni tale superficie sarà detta una *quasi estrema* e dicendo che il dominio T è solcato da una famiglia di quasi estremali, regolarmente distribuita in T , intenderò dire che sono soddisfatte le ipotesi a), b) e c). Dopo ciò possiamo enunciare il

CRITERIO $\Gamma_3(\hat{z})$. — *Se il dominio T è solcato da una famiglia di superficie quasi estremali, regolarmente distribuita in T , la superficie $z = \hat{z}(x, y)$ è una quasi estrema della famiglia, e la funzione $\hat{z}(x, y)$ fornisce il minimo di $\varphi(z)$ in E , se, in $T \times G$, è verificata la (10), ove $H(x, y, z)$ e $K(x, y, z)$ indicano le funzioni di giacitura della quasi estrema della famiglia passante per il punto (x, y, z) .*

4. IL CRITERIO $W(\mathcal{Z})$ (di Weierstrass). - Alle ipotesi $a)$, $b)$ e $c)$ aggiungiamo le seguenti.

$d)$ Le funzioni H e K sono di classe C' in T ed esistono, in $T \times G$ e sono continue le derivate parziali

$$f_x, f_y, f_z, f_{xu}, f_{yv}, f_{zu}, f_{zv}, f_{uu}, f_{uv}, f_{vv}.$$

$e)$ I domini D e T siano tali che sia consentita ⁽⁷⁾ l'applicazione della regola di derivazione delle funzioni composte per le funzioni:

$$H(x, y, g), \quad K(x, y, g) \\ f(x, y, g, H, K), \quad f_u(x, y, g, H, K), \quad f_v(x, y, g, H, K).$$

In queste ipotesi, le funzioni H e K devono soddisfare, oltre all'equazione (9), anche alla seguente:

$$H_y + H_z K = K_x + K_z H^{(8)},$$

e la (9) stessa, nella funzione g , che risulta, in D , di classe C'' , rispetto al punto (x, y) , si scrive

$$\frac{\partial}{\partial x} f_u \left(x, y, g, \frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} f_v \left(x, y, g, \frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y} \right) = f_z \left(x, y, g, \frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y} \right),$$

diviene cioè l'equazione di Eulero. Le superficie $z = g(x, y, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, con la $z = \mathcal{Z}(x, y)$, sono estremali e il dominio T risulta solcato da una famiglia di estremali, regolarmente distribuita su T . Il criterio $\Gamma_3(\mathcal{Z})$ si riduce, pertanto, a quello di Weierstrass.

(7) Cfr. PICONE e FICHERA, *Trattato di Analisi Matematica* [vol. II, Tumminelli, Roma (1955)], pp. 575-577.

(8) Sussistendo la quale, se il dominio D è più volte connesso, per l'esistenza della funzione $g(x, y)$ menzionata nell'ipotesi $c)$, le funzioni H e K devono necessariamente soddisfare anche talune equazioni di tipo integrale, lungo fissate curve regolari semplici e chiuse, tracciate nel dominio D , ciascuna circondante una ed una sola lacuna di questo.

Elettrochimica. — *Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cadmio* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI e AURELIO LA VECCHIA, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

In continuazione delle nostre ricerche sulla sovratensione di idrogeno su elettrodi monocristallini ⁽¹⁾, abbiamo studiato le sovratensioni inerenti al cadmio; per il quale i dati esistenti nella letteratura sono scarsi anche per quanto concerne gli elettrodi policristallini ⁽²⁾.

Sono stati sperimentati elettrodi: sia policristallini, sia monocristallini, a superficie orientata secondo i piani: (0001), (10 $\bar{1}0$), (11 $\bar{2}0$) ⁽³⁾, in bagno: perclorico (0,005; 0,020 e 0,035 M) a 25, 40, 55°C, con densità di corrente fino a 10 A/m².

Per la tecnica sperimentale rimandiamo alle precedenti Note di questa serie e ricorderemo solo:

1° le superfici elettrodiche sono state lucidate elettroliticamente in bagno fosforico (4,5 cm³ di H₃PO₄ in 5,5 cm³ di H₂O), a 5 A/dm² (tensione di cella 2 Volt), per funzionamento anodico, seguito da breve inversione;

2° la purificazione dell'elettrolito ha avuto luogo per preelettrolisi (50/60) coulombs/cm³ con 0,05 A con una superficie catodica di 0,05 cm²/cm³;

3° l'elettrodo è stato prepolarizzato catodicamente in cella per 3-4 ore a 15 A/m².

(*) La presente ricerca è stata finanziata in parte dall'ARDS USAF, mediante il Contratto AF (61052)144 tramite l'European Office ARDC, Bruxelles. Parte dell'apparecchiatura è stata procurata con fondi concessi dal CNR.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) Cu: R. PIONTELLI, U. BERTOCCI e C. TAMPLENIZZA, «Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett.» (A), 91, 378 (1957).

Ag: I. MARTIN TORDESILLAS, L. PERALDO BICELLI e B. RIVOLTA, «Ann. Chim.» 49, 1585 (1959).

Pb: I. MARTIN TORDESILLAS e L. PERALDO BICELLI, «Z. f. Elektrochem.», 63, 1049 (1959).

Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi «Rend.», VIII, 27, 162 (1959).

Ni: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, questi «Rend.», in VIII, 27, 312 (1959).

(2) A. HICKLING e F. W. SALT, «Trans. Faraday Soc.», 36, 1226 (1940); A. G. PESHERSKAYA e V. V. STENDER, «J. Appl. Chem. U.R.S.S.», 19, 1303 (1946); A. G. PESHERSKAYA e V. V. STENDER, «Zhur. Fiz. Khim.», 24, 856 (1950); Ya. M. KOLOTYRKIN e L. A. MEDVEDEVA, «Zhur. Fiz. Khim.», 25, 1355 (1951); E. ALBRÉCHT, «Z. Elektrochem.», 55, 173 (1951); V. GENTA e G. BELMONDI, «Gazz. Chim. Ital.», 85, 111 (1955); P. V. SERGEEV, «Zhur. Priklad. Khim.», 30, 1252 (1957); M. D. ZHOLUDER e V. V. STENDER, «Zhur. Priklad. Khim.», 31, 719 (1958).

(3) Gli stessi per i quali sono state da noi effettuate determinazioni delle sovratensioni di scambio di ioni Cd (ved. R. PIONTELLI, G. POLI e L. PAGANINI, «Rend. Ist. Lom. Sci. e Lett.», 93, 42 (1959); R. PIONTELLI, G. POLI e G. SERRAVALLE, «Rend. Simposio di Elettrochimica Teorica», Filadelfia 1959, in corso di stampa).

TABELLA I.

Cd (0001).

Soluzione	Temp. (°C)	α (mV)	β (mV)	$\log i_0$ (A/m ²)	Sovratensione a		ΔH (Kcal)
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)	
HClO ₄ 0,005 M	25	545	135	— 4,05	410	680	—
	40	525	125	— 4,20	400	655	—
HClO ₄ 0,020 M	25	665	103	— 5,10	530	790	—
	55	640	110	— 5,80	530	750	—

TABELLA II.

Cd (1010).

Soluzione	Temp. (°C)	α (mV)	β (mV)	$\log i_0$ (A/m ²)	Sovratensione a		ΔH (Kcal)
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)	
HClO ₄ 0,005 M	25	630	140	— 4,50	490	770	—
	55	605	130	— 4,65	470	731	—
HClO ₄ 0,020 M	25	610	100	— 6,10	515	710	6
	40	590	100	— 5,90	490	730	6
HClO ₄ 0,035 M	25	610	115	— 5,30	495	725	8
	40	570	115	— 5,00	460	685	8

TABELLA III.

Cd (1120).

Soluzione	Temp. (°C)	α (mV)	β (mV)	$\log i_0$ (A/m ²)	Sovratensione a		ΔH (Kcal)
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)	
HClO ₄ 0,005 M	40	585	100	— 5,85	485	685	6
	55	550	100	— 5,50	450	650	6
HClO ₄ 0,035 M	25	510	110	— 4,65	425	615	—
	40	500	110	— 4,55	430	605	—
	55	460	85	— 5,40	405	545	—

TABELLA IV.
Cd *policristallino*.

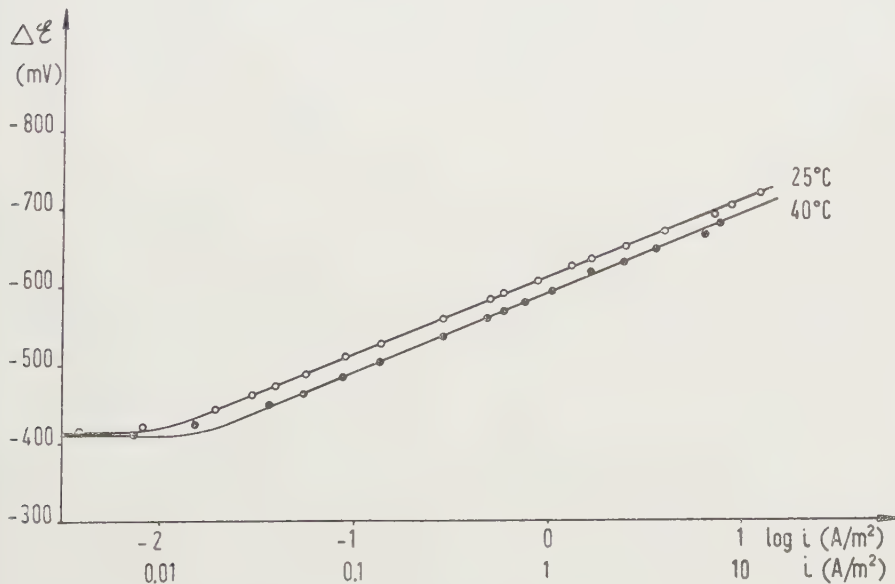
Soluzione	Temp. (° C)	<i>a</i> (mV)	<i>b</i> (mV)	log <i>i</i> ₀ (A/m ²)	Sovratensione a		Δ <i>H</i> (Kcal)
					0,1 A/m ² (mV)	10 A/m ² (mV)	
HClO 0,005 M	25	565	145	— 4,00	425	705	—
	40	545	130	— 4,20	415	675	
	55	510	130	— 3,90	375	635	
HClO ₄ 0,020 M	25	635	150	— 4,25	480	790	5
	40	610	160	— 3,80	435	770	
	55	610	160	— 3,85	490	765	

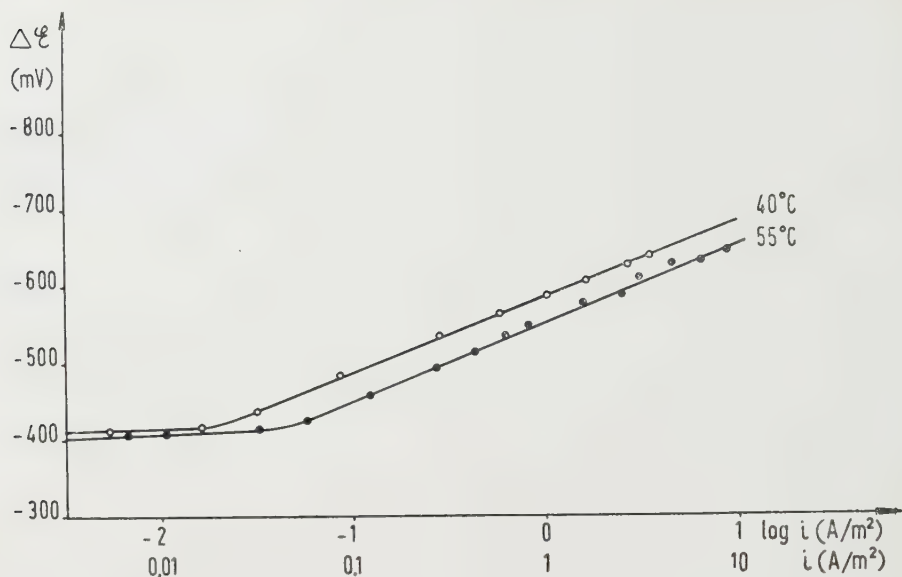
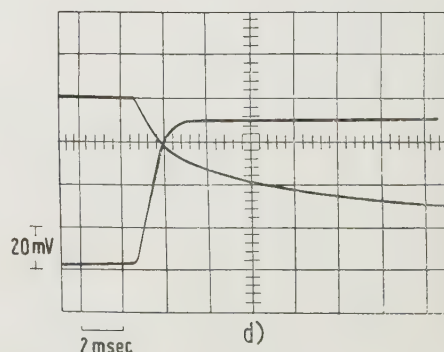
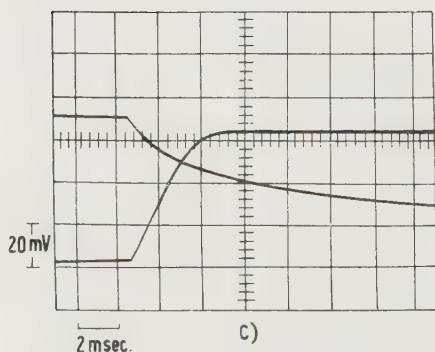
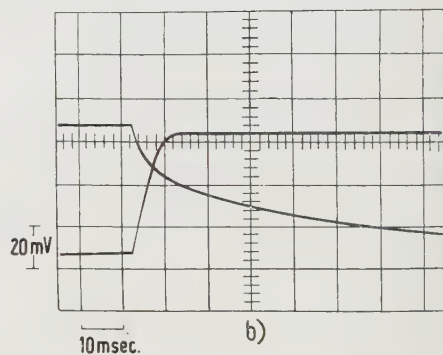
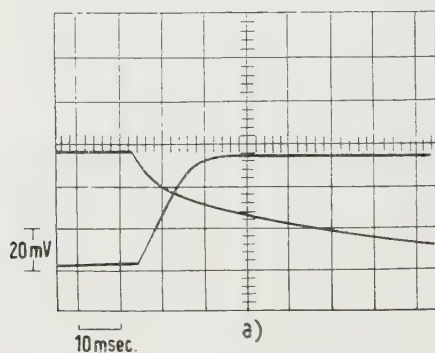
I principali risultati sono riassunti nelle Tabelle I-IV e nei diagrammi in figg. 1-3. e conducono alle seguenti conclusioni:

1° la sovratensione di idrogeno su elettrodi di cadmio poli- e monocristallini varia con la densità di corrente secondo la legge di Tafel;

2° i valori dedotti dei parametri, nonché di log *i*₀ e Δ*H* sono riportati nelle Tabelle;

3° il valore assoluto ($|\Delta E|$) delle sovratensioni misurate a parità di ogni altra condizione, dipende poco marcatamente dall'orientamento,

Fig. 1. — Cd (10 $\bar{1}0$)/HClO₄ 0,020 M.

Fig. 2. - Cd (1120)/HClO₄ 0,005 M.Fig. 3. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo Cd(0001)/HClO₄ 0,035 M:a) $i = 3 \text{ A/m}^2$ b) $i = 5 \text{ A/m}^2$ c) $i = 10 \text{ A/m}^2$ d) $i = 30 \text{ A/m}^2$.

con legge che è peraltro influenzata dalla concentrazione del bagno; mentre, nelle soluzioni più diluite, tra quelle da noi studiate, $|\Delta E|$ cresce nell'ordine $(0001) < (11\bar{2}0) < (10\bar{1}0)$; nelle meno diluite, l'ordine diviene: $(11\bar{2}0) < (10\bar{1}0) < (0001)$, restando in entrambi i casi, intermedia la posizione degli elettrodi policristallini. Quindi per il piano (0001) di maggiore addensamento atomico, il cambiamento dell'intervallo di concentrazione, implica il passaggio dall'uno all'altro estremo della serie ⁽⁴⁾;

4° in relazione a quanto sopra, gli aumenti di concentrazione implicano:

a) nel caso dei piani $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$, una diminuzione di sovratensione;

b) nel caso del piano (0001) e degli elettrodi policristallini (specie per il primo), un aumento;

5° al crescere della temperatura, si ha una graduale diminuzione di $|\Delta E|$, in tutti i casi da noi studiati.

(4) Nel caso di elettrodi di Cd, che scambino con le soluzioni ioni Cd^{2+} , l'influenza dell'orientamento è trascurabile.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Teoria dei numeri. — *Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali.* Nota di FRANCO PELLEGRINO, presentata^(*) dal Socio F. SEVERI.

1. Il teorema dimostrato in un precedente lavoro⁽¹⁾ giustifica la seguente definizione (che coincide sostanzialmente con quella del Cipolla⁽²⁾):

Data $f \in I$ e $(\psi, M) \in (f(I)) \subset S_f$ chiamasi « funzione analitica numerico integrale di f relativa a (ψ, M) » l'elemento $\psi(f^x)$ di I definito ponendo per ogni $n \in N$,

$$(1) \quad \psi(f^x)(n) = \sum_{r=0}^{\tau(n)} (f - f(I) \alpha)^{x^r}(n) \frac{\psi^{(r)}(f(I))}{r!}.$$

La notazione del primo membro è giustificata dal fatto che il secondo membro è indipendente da M , dal fatto cioè che elementi di $(f(I))$ che coincidono in un intorno di $f(I)$ danno luogo alla stessa funzione analitica numerico integrale.

Per lo stesso motivo l'applicazione

$$(2) \quad (\psi, M) \rightarrow \psi(f^x)$$

di $(f(I))$ sul sottoinsieme $\mathcal{E}(f)$ di I , costituito a tutte le funzioni (1) originate da f al variare di (ψ, M) in $(f(I))$, sarà indicata anche con

$$(3) \quad \psi \rightarrow \psi(f^x).$$

Questa è in sostanza un'applicazione di $(f(I))/R$ su $\mathcal{E}(f)$, dove R è la relazione che definisce equivalenti due elementi di $(f(I))$ quando coincidono in un intorno di $f(I)$.

Anche così intesa la (3) non è però biunivoca. Così se è

$$f = \alpha, \text{ e quindi } f \in I,$$

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Cfr. F. PELLEGRINO, *Sulle funzioni analitiche numerico-integrali*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », ser. VIII, vol. XXVIII, fasc. 1 (gennaio 1960).

Per le notazioni qui usate e i concetti supposti noti, cfr.: F. PELLEGRINO, *Lineamenti di una teoria delle funzioni aritmetiche*, I, « Rend. Univ. Roma », vol. 25, fasc. 3-4 (1956). F. PELLEGRINO, *La théorie des fonctionnelles analytiques et leurs applications*, Parte IV del volume di P. LÉVY: *Problèmes concrets d'analyse fonctionnelle*, Gauth. Villars, Paris 1951.

(2) M. CIPOLLA, *Specimen de calculo arithmetico-integrale*, « Revista de Mathematica », tomo IX, Torino 1908.

si ha

$$f - f(I) \alpha = \alpha - \alpha(I) \alpha = \alpha - \alpha = (0)$$

e quindi

$$(f - f(I) \alpha)^{x^0} = \alpha$$

e

$$(f - f(I) \alpha)^{x^r} = (0) \quad \forall r \in N_I.$$

Ne segue che a tutti gli elementi di $(f(I)) = (\alpha(I))$ che assumono in $f(I) = \alpha(I)$ uno stesso valore $k \in \Omega$, elementi che ovviamente non stanno in una stessa classe di equivalenza mod. R , corrisponde lo stesso elemento di $\mathcal{E}(\alpha)$, e precisamente $k\alpha$.

È noto che se è

$$(\psi_i, M_i) \in (f(I)) \quad (i = 1, 2, 3)$$

si ha

$$(\psi_1, M_1) + (\psi_2, M_2) = (\psi_1 + \psi_2, M_1 \cap M_2) \in (f(I))$$

nonché

$$(\psi_1, M_1) [(\psi_2, M_2) + (\psi_3, M_3)] = (\psi_1 \psi_2, M_1 \cap M_2) + (\psi_1 \psi_3, M_1 \cap M_3).$$

L'insieme $(f(I))$ è cioè un semianello.

È infine noto che l'insieme $(f(I))/R$ è un anello.

Considerando ora $\mathcal{E}(f)$ come sottoinsieme dell'anello I ci proponiamo di dimostrare che:

Data $f \in I$, l'insieme $\mathcal{E}(f)$, considerato come sottoinsieme di I è un suo sottoanello. Le applicazioni (2) e (3) stabiliscono un omomorfismo del semianello $(f(I))$, e rispettivamente dell'anello $(f(I))/R$, sull'anello $\mathcal{E}(f)$.

È innanzitutto chiaro che è

$$\psi_1(f^x) \pm \psi_2(f^x) = (\psi_1 \pm \psi_2)(f^x)$$

come risulta dalla (1).

Faremo ora vedere, e con ciò il teorema sarà dimostrato, che è anche

$$(4) \quad \psi_1(f^x) \times \psi_2(f^x) = (\psi_1 \cdot \psi_2)(f^x).$$

È infatti $\forall n \in N_I$

$$(\psi_1 \cdot \psi_2)(f^x)(n) = \sum_s^{Q(n)} \frac{(\psi_1 \cdot \psi_2)^{(s)}(f(I))}{s!} (f - f(I) \alpha)^{x^s}(n).$$

Ma è

$$\frac{(\psi_1 \cdot \psi_2)^{(s)}}{s!} = \frac{\sum \binom{v}{s} \psi_1^{(v)} \psi_2^{(s-v)}}{s!} = \frac{\sum \frac{s!}{v! (s-v)!} \psi_1^{(v)} \cdot \psi_2^{(s-v)}}{s!} = \sum \frac{\psi_1^{(v)}}{v!} \frac{\psi_2^{(s-v)}}{(s-v)!}$$

e quindi

$$(\psi_1 \cdot \psi_2)(f^x)(n) = \sum_s^{Q(n)} (f - f(I) \alpha)^{x^s}(n) \sum_v^s \frac{\psi_1^{(v)}(f(I))}{v!} \frac{\psi_2^{(s-v)}(f(I))}{(s-v)!}.$$

D'altra parte è

$$(\psi_1(f^r) \times \psi_2(f^r))(n) = \left\{ \left(\sum_s \frac{\psi_1^{(s)}(f(1))}{s!} (f - f(1)\alpha)^{x^s} \right) \times \left(\sum_s \frac{\psi_2^{(s)}(f(1))}{s!} (f - f(1)\alpha)^{x^s} \right) \right\} (n)$$

e ricordando che il prodotto integrale di polinomi si esegue con le regole ordinarie ⁽¹⁾, che $\forall g \in I$ è $g^{x^r} \times g^{x^s} = g^{x^r + s}$ e che i cointegrali di grado $> \rho(n)$ sono nulli, segue l'asserto.

La funzione ρ è quella definita nel lavoro citato in ⁽¹⁾. Il teorema dimostrato è suscettibile di varie applicazioni, da esso si ottengono subito, in particolare, alcuni risultati di S. Amante.

Analisi matematica. — *Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico* (*).
 Nota I di LUIGI AMERIO, presentata (**) dal Socio M. PICONE.

§ 1. — La *quasi-periodicità* degli integrali dell'equazione omogenea delle onde

$$(1.1) \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \sum_{j,k}^{1 \dots m} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(a_{jk}(x) \frac{\partial y}{\partial x_k} \right) - a(x) y$$

è stata dimostrata, in ipotesi sempre più generali, da vari Autori: Mucken-
 haupt [1], Bochner [2], Bochner e von Neumann [3], Sobolev [4], Ladyzen-
 skaia [5].

Recentemente Zaidman [6] ha studiato l'equazione non omogenea

$$(1.2) \quad \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \sum_{j,k}^{1 \dots m} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(a_{jk}(x) \frac{\partial y}{\partial x_k} \right) - a(x) y + f(x, t),$$

con $f(x, t)$ funzione *quasi-periodica* (q. p.) di t , assegnando una condizione
 sufficiente perché le soluzioni siano q. p. Lo Zaidman si vale di un teorema
 di Phillips [7], sui semi-gruppi di Hille, e dimostra la sua tesi facendo, su
 $f(x, t)$, un'ipotesi di *derivabilità* rispetto a t e, sulla soluzione $y(x, t)$, una
 ipotesi di *compattezza* che, pur rientrando in un ordine di idee consueto nella
 teoria delle funzioni q. p. a valori in uno spazio di Banach, è certo assai
 restrittiva.

In un recente lavoro [8] ho ottenuto per altra via il risultato di Zaidman,
 dimostrando dapprima un teorema di *minimax* relativo agli integrali della
 (1.2) (con $f(x, t)$ qualsiasi): si elimina in tal modo l'ipotesi di derivabilità,
 ma non quella di compattezza.

Nel presente lavoro dimostro come anche quest'ultima ipotesi possa
 venire abbandonata e sostituita con quella, strettamente necessaria, di *limi-
 tatezza*: resta così generalizzato all'equazione (1.2) il noto teorema di Bohr-
 Neugebauer [9] sulle soluzioni q. p. delle equazioni ordinarie a coefficienti
 costanti, con termine noto q. p.

Si considerano, in quanto segue, *soluzioni generalizzate* della (1.2), nel-
 l'indirizzo ormai consueto per le equazioni di tipo iperbolico.

Sia Ω un insieme aperto, limitato e connesso dello spazio $S_m (x = x_1, \dots, x_m)$,
 e sia J l'intervallo $-\infty < t < +\infty$.

Detta σ la frontiera di Ω , studieremo il problema ai limiti definito dalla
 condizione

$$(1.3) \quad y(x, t)|_{\sigma} = 0 \quad (t \in J)$$

corrispondente alla vibrazione di una *membrana col bordo fisso*.

(*) Istituto Matematico del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

Il problema *variazionale* di propagazione delle onde si pone allora, attraverso il *principio di Hamilton*, nel modo seguente.

Siano $a_{jk}(x)$ e $a(x)$ assegnate funzioni reali di x , *misurabili e limitate* in Ω : sia inoltre, per ogni $x \in \Omega$ e per ogni m -pla reale (ξ_1, \dots, ξ_m) :

$$(1.4) \quad \sum_{j,k}^{1 \dots m} a_{jk}(x) \xi_j \xi_k \geq \mu \sum_j^m \xi_j^2 \quad (\mu > 0)$$

$$(1.5) \quad a(x) \geq 0.$$

La prima delle (1.4) esprime, come è ben noto, se le $a_{jk}(x)$ sono derivabili, la condizione di ellitticità per l'operatore

$$\mathcal{L} = \left\{ \sum_{j,k}^{1 \dots m} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(a_{jk}(x) \frac{\partial}{\partial x_k} \right) - a(x) \right\}.$$

Consideriamo poi gli spazi hilbertiani L_2, \mathring{D}, E (classici nelle teorie in questione) definiti nel modo seguente:

a) L_2 è lo spazio delle funzioni reali $y(x)$ a quadrato integrabile in Ω , con il prodotto scalare

$$(1.4) \quad (y(x), z(x))_{L_2} = \int_{\Omega} y(x) z(x) d\Omega.$$

b) $\mathring{D} \subset L_2$ è lo spazio di Friedrichs delle funzioni $y(x)$ nulle su σ e dotate in Ω di derivate prime a quadrato integrabile, con il prodotto scalare

$$(1.5) \quad (y(x), z(x))_{\mathring{D}} = \int_{\Omega} \left(\sum_{j,k}^{1 \dots m} a_{jk}(x) \frac{\partial y}{\partial x_j} \frac{\partial z}{\partial x_k} + a(x) yz \right) d\Omega.$$

Ricordiamo che le derivate vanno intese in senso generalizzato e così pure l'annullamento su σ va inteso in senso generalizzato. Precisamente \mathring{D} si ottiene come completamento dello spazio delle funzioni $w(x)$ continue in Ω insieme alle derivate prime, e nulle in un intorno (variabile da funzione a funzione) della frontiera σ , rispetto alla norma

$$\|w(x)\|_{\mathring{D}} = \left\{ \int_{\Omega} \left(\sum_{j,k}^{1 \dots m} a_{jk}(x) \frac{\partial w}{\partial x_j} \frac{\partial w}{\partial x_k} + a(x) w^2 \right) d\Omega \right\}^{1/2}.$$

c) Lo spazio E è il prodotto topologico di \mathring{D} per L_2 :

$$E = \mathring{D} \times L_2.$$

Ogni elemento $Y(x) \in E$ è perciò costituito da una *coppia* di funzioni $\{y_0(x), y_1(x)\}$, con

$$y_0(x) \in \mathring{D}, \quad y_1(x) \in L_2.$$

Si assume inoltre il prodotto scalare

$$(1.6) \quad (Y(x), Z(x))_E = (y_0(x), z_0(x))_D + (y_1(x), z_1(x))_{L_2},$$

e quindi la norma

$$(1.7) \quad \|Y(x)\|_E = \{\|y_0(x)\|_D^2 + \|y_1(x)\|_{L_2}^2\}^{1/2}.$$

Indichiamo ora con Γ la classe delle funzioni $u(x, t)$, definite in $\Omega \times J$, soddisfacenti alle condizioni seguenti:

a) $u(x, t)$ è continua, come funzione di t a valori in \mathring{D} ;

b) $u(x, t)$ è derivabile con continuità, come funzione di t a valori in L_2 .

Con $\Gamma_{\alpha, \beta}$ indicheremo la classe delle funzioni $u(x, t)$ soddisfacenti alle a), b) nell'intervallo $\alpha \leq t \leq \beta$, limitato.

È chiaro che, se valgono la a) e la b), la funzione $U(x, t) = \{u(x, t), u_t(x, t)\}$, a valori in E , ha ivi come traiettoria una linea H continua.

Supporremo, in quanto segue, che il termine noto $f(x, t)$ sia quasi-periodico, come funzione di t a valori in $L_2[10]$: sia cioè continuo e, preso ad arbitrio $\varepsilon > 0$, esista in corrispondenza un insieme relativamente denso di numeri τ (quasi-periodi) tali che risulti

$$\sup_{t \in J} \|f(x, t + \tau) - f(x, t)\|_{L_2} < \varepsilon.$$

Ciò premesso, si osservi che, in virtù della (1.5), se $y_0(x) \in \mathring{D}$, la quantità

$$\frac{1}{2} \|y'_0(x)\|_D^2 = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \left(\sum_{j,k}^{1 \dots m} a_{jk}(x) \frac{\partial y_0}{\partial x_j} \frac{\partial y_0}{\partial x_k} + a(x) y_0^2 \right) d\Omega$$

rappresenta l'energia potenziale di una membrana vibrante Ω , col bordo fisso, nella quale $y_0(x)$ rappresenti lo spostamento del punto x . Analogamente, se $y_1(x) \in L_2$, la quantità

$$\frac{1}{2} \|y_1(x)\|_{L_2}^2 = \frac{1}{2} \int_{\Omega} y_1^2(x) d\Omega$$

misura l'energia cinetica della medesima membrana, nella quale $y_1(x)$ rappresenti la velocità del punto x .

Per il principio di Hamilton, la legge del moto della membrana Ω , sotto l'azione della forza unitaria di massa $f(x, t)$, è rappresentata da una funzione $y = y(x, t)$ la quale renda stazionario, in un qualsiasi intervallo limitato $\alpha \leq t \leq \beta$, l'integrale

$$\int_{\alpha}^{\beta} \left\{ \frac{1}{2} \|y_t(x, t)\|_{L_2}^2 - \frac{1}{2} \|y(x, t)\|_D^2 + (f(x, t), y(x, t))_{L_2} \right\} dt$$

rispetto a tutte le variazioni $\varphi(x, t) \in \Gamma_{\alpha, \beta}$ e nulle per $t = \alpha$ e per $t = \beta$, tali cioè che risulti

$$(1.8) \quad \|\varphi(x, \alpha)\|_{\tilde{D}} = \|\varphi(x, \beta)\|_{\tilde{D}} = 0.$$

Tale condizione di stazionarietà equivale all'identità integrale

$$(1.9) \quad \int_{\alpha}^{\beta} \{ (y_t(x, t), \varphi_t(x, t))_{L_2} - (y(x, t), \varphi(x, t))_{\tilde{D}} + (f(x, t), y(x, t))_{L_2} \} dt = 0$$

che deve essere verificata *comunque* si prenda $\varphi(x, t) \in \Gamma_{\alpha, \beta}$ e soddisfacente alle (1.8).

Le soluzioni della (1.9), che chiameremo *equazione variazionale delle onde*, si diranno soluzioni *generalizzate* (o *deboli*) della (1.2), risultando soluzioni effettive, se, unitamente ai coefficienti $a_{jk}(x)$, $a(x)$ e alla frontiera σ , soddisfano a convenienti condizioni di regolarità.

La soluzione generale della (1.9) si può ottenere con il metodo delle *soluzioni elementari* [11]. Si consideri, per questo, la totalità delle *autosoluzioni del problema variazionale di Dirichlet*, definite come le soluzioni non nulle dell'equazione

$$(1.10) \quad (u(x), \zeta(x))_{\tilde{D}} = \lambda^2 (u(x), \zeta(x))_{L_2}$$

per ogni $\zeta(x) \in \tilde{D}$.

Come è noto [12], la (1.10) ammette una successione $\{\lambda_n\}$ di *autovalori*, per cui risulta

$$0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n \leq \dots, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty.$$

Le corrispondenti autosoluzioni $u_n(x)$ si ottengono con un noto procedimento variazionale e sono legate dalle condizioni di *ortogonalità* e *normalità*:

$$(1.11) \quad (u_r(x), u_s(x))_{L_2} = \left(\frac{u_r(x)}{\lambda_r}, \frac{u_s(x)}{\lambda_s} \right)_{\tilde{D}} = \delta_{rs}.$$

Inoltre la successione $\{u_n(x)\}$ è *completa* sia in L_2 che in \tilde{D} .

Si dimostra allora (cfr. [8]) che la soluzione generale della (1.9) è definita, nell'intervallo J , dallo sviluppo in serie:

$$(1.12) \quad y(x, t) = \sum_n \left(a_n \cos \lambda_n t + b_n \sin \lambda_n t + \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n (t - \eta) d\eta \right) \frac{u_n(x)}{\lambda_n},$$

ove si è posto

$$(1.13) \quad f_n(t) = (f(x, t), u_n(x))_{L_2}$$

e le a_n e b_n sono *costanti arbitrarie*, vincolate dalla *sola* condizione:

$$(1.14) \quad \sum_n (a_n^2 + b_n^2) < +\infty.$$

La serie (1.12) converge, in \mathring{D} (ed anche in L_2), uniformemente rispetto a t in ogni intervallo limitato. La serie derivata:

$$(1.15) \quad y_t(x, t) = \sum_n^{\infty} \left(-a_n \sin \lambda_n t + b_n \cos \lambda_n t + \int_0^t f_n(\eta) \cos \lambda_n(t - \eta) d\eta \right) u_n(x)$$

converge, in L_2 , uniformemente rispetto a t in ogni intervallo limitato.

Lo stesso dicasi, in E , per la coppia:

$$(1.16) \quad Y(x, t) = \{y(x, t), y_t(x, t)\},$$

che diremo ancora una *soluzione* della (1.9) e che risulta continua in J , come funzione di t a valori in E .

Dalle (1.12) e (1.15) segue, ponendo $t = 0$:

$$(1.17) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(y(x, 0), \frac{u_n(x)}{\lambda_n} \right)_{\mathring{D}} = a_n \\ (y_t(x, 0), u_n(x))_{L_2} = b_n \end{array} \right.$$

e quindi

$$(1.18) \quad \sum_n a_n^2 = \|y(x, 0)\|_{\mathring{D}}^2, \quad \sum_n b_n^2 = \|y_t(x, 0)\|_{L_2}^2.$$

A causa delle (1.14), (1.17) e (1.18) si può perciò affermare che *esiste in J una e una sola soluzione soddisfacente alla (1.3) e alle condizioni iniziali*

$$y(x, 0) = z_0(x), \quad y_t(x, 0) = z_1(x)$$

con z_0, z_1 arbitrari elementi di \mathring{D}, L_2 rispettivamente.

L'energia totale della membrana vibrante ha, nell'istante t , il valore

$$\frac{1}{2} \|Y(x, t)\|_E^2$$

e risulta, per le (1.11), (1.12), (1.15),

$$(1.19) \quad \|Y(x, t)\|_E^2 = \sum_n^{\infty} \left\{ \left(a_n \cos \lambda_n t + b_n \sin \lambda_n t + \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n(t - \eta) d\eta \right)^2 + \left(-a_n \sin \lambda_n t + b_n \cos \lambda_n t + \int_0^t f_n(\eta) \cos \lambda_n(t - \eta) d\eta \right)^2 \right\}$$

cioè

$$(1.20) \quad \|Y(x, t)\|_E^2 = \sum_n^{\infty} \left(a_n - \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n \eta d\eta \right)^2 + \left(b_n + \int_0^t f_n(\eta) \cos \lambda_n \eta d\eta \right)^2.$$

In questo lavoro dimostreremo che se $f(x, t)$ è q. p., come funzione di t a valori in L_2 e se $Y(x, t)$ è una soluzione avente norma $\|Y(x, t)\|_E$ limitata in J , allora $Y(x, t)$ è q. p., come funzione di t a valori in E .

Nei precedenti enunciati, di Zaidman e mio [13], si faceva, come ho già ricordato, l'ipotesi, assai più restrittiva e di non chiara interpretazione fisica, che $Y(x, t)$ avesse, in E , traiettoria relativamente compatta (cioè che da una arbitraria successione $\{t_n\}$ potesse estrarsi una sottosuccessione $\{\alpha_n\}$ tale che la successione $\{Y(x, \alpha_n)\}$ risultasse convergente in E).

È essenziale, per il seguito, una proposizione (che dimostreremo nel § 2) sulle successioni monotone di funzioni q. p. aventi limiti q. p., con la quale si ottiene una condizione sufficiente perchè una siffatta successione converga uniformemente in J .

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. F. MUCKENHAUPT, *Almost periodic functions and vibrating systems*, « Journ. of Math. and Phys. », MIT, 8, 163-198 (1929).
- [2] S. BOCHNER, *Fast-periodische Lösungen der Wellen-Gleichung*, « Acta Mat. », 62, 227-237 (1934).
- [3] S. BOCHNER e J. VON NEUMANN, *On compact solutions of operational-differential equations*, « Ann. of Math. », 36, 255-290 (1935).
- [4] S. SOBOLEV, *Sur la presque-périodicité des solutions de l'équation des ondes* (I, II, III), « Comptes rend. Ac. Sc. URSS » (1945).
- [5] O. A. LADYZENSKAIA, *Il problema misto per l'equazione iperbolica* (in russo), Mosca-Leningrado, 1953, Cap. II.
- [6] S. ZAIDMAN, *Sur la presque-périodicité des solutions de l'équation des ondes non homogène*, « Journ. of Math. and Mech. », 8, 369-382 (1959).
- [7] R. S. PHILLIPS, *Perturbation theory for semi-groups of linear operators*, « Trans. Am. Math. Soc. », 74, 199-221 (1953).
- [8] L. AMERIO, *Problema misto e soluzioni quasi-periodiche dell'equazione delle onde*, « Ann. di Mat. » (1960).
- [9] H. BOHR e O. NEUGEBAUER, *Ueber lineare differentialgleichungen mit konstanten koeffizienten und fast-periodischer rechter Seite*, Nach. Göttingen, 8-22 (1926).
- [10] S. BOCHNER, *Abstrakte fastperiodische Funktionen*, « Acta Math. », 61, 149-184 (1933).
- [11] In analogia a quanto è fatto da O. LADYZENSKAIA (loc. cit. in [5]), la quale definisce però le soluzioni generalizzate attraverso una equazione leggermente diversa dalla (1.9).
- [12] Cfr. [5], cap. I.
- [13] Il teorema di *minimax* dimostrato in [8] vale nell'ipotesi che $\|f(x, t)\|_{L_2}$ sia sommabile in ogni intervallo limitato ed ha l'enunciato seguente. Posto $\rho_Y = \sup_{t \in J} \|Y(x, t)\|_E$, $\rho^* = \inf \rho_Y$, sia ρ^* finito. Allora esiste una e una sola soluzione $Y^*(x, t)$, tale che sia $\rho_{Y^*} = \rho^*$.

Si dimostra che se $f(x, t)$ è q. p. e se una soluzione $Y(x, t)$ ha, in E , traiettoria relativamente compatta, la $Y^*(x, t)$ è q. p. Ne segue poi la quasi-periodicità di ogni altra soluzione.

Calcolo delle probabilità. — *Nouvelle interprétation de certains modèles stochastiques pour apprendre.* Nota di RADU THEODORESCU, presentata (*) dal Socio M. PICONE.

Dans cette note nous nous proposons de montrer comment certains modèles pour apprendre⁽¹⁾ se laissent interpréter en utilisant des schémas y faisant intervenir les chaînes à liaisons complètes.

1. Nous rappelons d'abord quelques notions, dues à O. Onicescu et G. Mihoc [3]. Soit $(\xi_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$ ⁽²⁾ une suite de variables aléatoires et désignons par $\Omega = (\omega_1, \dots, \omega_m)$ l'ensemble fini des valeurs réelles que chacune de ces variables peut prendre. Supposons que les probabilités $p_j = P(\omega_m)$, $1 \leq j \leq m$, $\sum_{j=1}^m p_j = 1$ sont données; alors le schéma qui correspond à ξ_n est

$$\xi_n : \left(\frac{\omega_j}{p_j} \right), \quad 1 \leq j \leq m.$$

Si $p_j^{(n)}$, $1 \leq j \leq m$ ($p_j^{(1)} = p_j$, $1 \leq j \leq m$) représentent les probabilités absolues à la $n^{\text{ième}}$ expérience, le schéma qui correspond à ξ_n est

$$\xi_n : \left(\frac{\omega_j}{p_j^{(n)}} \right), \quad 1 \leq j \leq m.$$

Par définition, la suite $(\xi_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$ constitue une *chaîne à liaisons complètes simple et stationnaire*⁽³⁾ [3] si l'on a

$$p_j^{(n+1)} = \psi_{i,j}(p_1^{(n)}, \dots, p_m^{(n)}) = \psi_{i,j}(\mathbf{p}^{(n)}), \quad 1 \leq i, j \leq m, \quad n \in \mathbb{N}^*$$

et

$$0 \leq \psi_{i,j} \leq 1, \quad \sum_{j=1}^m \psi_{i,j} = 1,$$

en admettant que la $n^{\text{ième}}$ expérience nous a donné ω_i .

Cela revient au fait que, à la $(n+1)^{\text{ième}}$ expérience, la probabilité d'avoir comme probabilités de ξ_{n+1} les valeurs $\psi_{j,i}(\mathbf{p}^{(n)})$, $1 \leq j \leq m$, en sachant que les probabilités respectives de ξ_n ont été $p_j^{(n)}$, $1 \leq j \leq m$, est $p_i^{(n)}$. En tenant compte de cette interprétation, O. Onicescu et G. Mihoc [4] ont intro-

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) En anglais « models for learning ».

(2) $\mathbb{N}^* = \{1, 2, \dots\}$.

(3) Pour simplifier, nous allons utiliser seulement l'expression de chaîne à liaisons complètes. Pour détails supplémentaires concernant les chaînes à liaisons complètes et leurs généralisations, voir [2].

duit la *chaîne associée* d'une chaîne à liaisons complètes $(\eta_{n+1})_{n \in \mathbb{N}^*}$, qui représente les vecteurs de probabilité correspondant à $(\xi_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$, tels que l'on ait

$$(1) \quad \eta_{n+1} : \begin{pmatrix} \psi_i(\mathbf{p}^{(n)}) \\ p_i^{(n)} \end{pmatrix}, \quad 1 \leq i \leq m,$$

où $\psi_i(\mathbf{p}^{(n)}) = (\psi_{i,1}(\mathbf{p}^{(n)}), \dots, \psi_{i,m}(\mathbf{p}^{(n)}))$.

2. Nous pouvons aussi considérer un schéma plus général [2]. Ainsi, soit $(\tilde{\xi}_n)_{n \in \mathbb{N}^*}$ une autre suite de variables aléatoires et désignons par $\tilde{\Omega} = (\tilde{\omega}_1, \dots, \tilde{\omega}_t)$ l'ensemble fini des valeurs réelles que chacune de ces variables peut prendre, les probabilités $\tilde{p}_j = P(\tilde{\omega}_j)$, $1 \leq j \leq t$, étant données. Considérons maintenant la suite des vecteurs de probabilité $(\eta_{n+1})_{n \in \mathbb{N}^*}$ et supposons que le schéma qui correspond à η_{n+1} est

$$(2) \quad \eta_{n+1} : \begin{pmatrix} \psi_i(\mathbf{p}^{(n)}) \\ \Phi_i(\mathbf{p}^{(n)}, \tilde{\mathbf{p}}^{(n)}) \end{pmatrix}, \quad 1 \leq i \leq t,$$

où

$$0 \leq \Phi_j \leq 1, \quad \sum_{j=1}^t \Phi_j = 1.$$

Évidemment, si $m = t$ et

$$\Phi_i(\mathbf{p}^{(n)}, \tilde{\mathbf{p}}^{(n)}) = p_i^{(n)},$$

nous obtenons le schéma (1).

3. Passons maintenant à certains modèles stochastiques pour apprendre. Considérons m classes de réponses A_j , $1 \leq j \leq m$, et soient p_j , $1 \leq j \leq m$, $\sum_{j=1}^m p_j = 1$ les probabilités respectives. D'après R. Bush et F. Mosteller [1], nous prenons un schéma auxiliaire d'événements E_j , $1 \leq j \leq t$, avec les probabilités respectives \tilde{p}_j , $1 \leq j \leq t$, $\sum_{j=1}^t \tilde{p}_j = 1$ et à chaque événement E_j nous associons une matrice $m \times m$, \mathbf{T}_j , $1 \leq j \leq t$. Supposons qu'à la $n^{\text{ième}}$ expérience les probabilités de A_j , $1 \leq j \leq m$, ont été $p_j^{(n)}$, $1 \leq j \leq m$ ($p_j^{(1)} = p_j$, $1 \leq j \leq m$) et que cette expérience nous a donné E_j ; dans ces conditions [1], les probabilités respectives de A_j , $1 \leq j \leq m$ à la $(n+1)^{\text{ième}}$ expérience seront représentées par les composantes du vecteur de probabilité $\mathbf{T}_j \mathbf{p}^{(n)}$. Cela veut dire que la probabilité d'appliquer l'opérateur matriciel \mathbf{T}_j au vecteur $\mathbf{p}^{(n)}$ est $\tilde{p}_j^{(n)}$, où $\tilde{p}_j^{(n)} (\tilde{p}_j^{(1)} = \tilde{p}_j, 1 \leq j \leq t)$ est la probabilité de E_j à la $n^{\text{ième}}$ expérience.

Dans leur monographie [1], R. Bush et F. Mosteller ont considéré les événements contrôlés « par l'expérimentateur », « par le sujet » et « par l'expérimentateur et le sujet ». Pour les événements contrôlés par l'expérimentateur on a $\tilde{p}_j^{(n)} = \pi_j = \text{const.}$, $1 \leq j \leq t$; pour les événements contrôlés

par le sujet, E_j est identifié avec A_j , $1 \leq j \leq m$ (c'est-à-dire $m = t$) et en conséquence $\tilde{p}_j^{(n)} = p_j^{(n)}$, $1 \leq j \leq m$. Pour les événements contrôlés par l'expérimentateur et le sujet, un événement E_j est identifié avec l'apparition d'un A_i et l'apparition d'un résultat particulier O_k , $1 \leq k \leq s$, ainsi qu'un ensemble de probabilités constantes π_{ik} , $1 \leq i \leq m$, $1 \leq k \leq s$ est défini, en spécifiant la probabilité conditionnée d'un résultat particulier O_k , en sachant qu'on a eu A_i . En fait, on a à la $n^{\text{ième}}$ expérience $P(E_j) = p_i^{(n)} \pi_{ik}$.

4. Nous allons montrer maintenant comment les modèles stochastiques pour apprendre, ci-dessus envisagés, peuvent être interprétés en utilisant le schéma général (2). D'abord, il faut remarquer que dans tous ces cas (4) ψ_i se réduit à \mathbf{T}_i .

En effet, si dans (2) nous supposons que

$$\Phi_i(\mathbf{p}^{(n)}, \tilde{\mathbf{p}}^{(n)}) = \pi_i = \text{const.}, \quad 1 \leq i \leq t,$$

nous sommes conduits aux événements contrôlés par l'expérimentateur.

Il est clair que le modèle des événements contrôlés par le sujet est un cas particulier du schéma (1) d'Onicescu-Mihoc.

Pour les événements contrôlés par l'expérimentateur et le sujet il faut d'abord remarquer que nous avons, en fait, ms événements E_j que nous désignerons par $E_{(i,k)}$, pour mettre en évidence ses parties componentes. Dans ce cas, (2) devient

$$\left(\begin{array}{c} \psi_{(i,k)}(\mathbf{p}^{(n)}) \\ \Phi_{(i,k)}(\mathbf{p}^{(n)}, \tilde{\mathbf{p}}^{(n)}) \end{array} \right), \quad 1 \leq (i, k) \leq ms^{(5)},$$

où

$$\Phi_{(i,k)}(\mathbf{p}^{(n)}, \tilde{\mathbf{p}}^{(n)}) = p_i^{(n)} \pi_{ik}.$$

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] R. BUSH, F. MOSTELLER, *Stochastic models for learning*, New York 1955.
- [2] G. CIUCU, R. THEODORESCU, *Processus aléatoires en chaîne à liaisons complètes* (en roumain), Bucarest 1960 (sous presse).
- [3] O. ONICESCU, G. MIHOC, *Sur les chaînes de variables statistiques*, « Bull. Sci. Math. », 59, 174-192 (1935).
- [4] O. ONICESCU, G. MIHOC, *Sur les chaînes statistiques*, « C. R. Acad. Sci., Paris », 202, 2031-2033 (1936).

(4) Évidemment, on peut s'arranger pour faire intervenir des variables aléatoires, choisies convenablement.

(5) Ici (i, k) représente un certain indice qui prend les valeurs $1, \dots, ms$.

Geometria. — *Movimenti speciali in una varietà a connessione tensoriale dotata di trasporto assoluto.* Nota di ALDO COSSU, presentata (*) dal Socio E. BOMPIANI.

È noto ⁽¹⁾ che affinché in una varietà a connessione affine L_n , dotata di trasporto assoluto, una trasformazione infinitesima sia un movimento affine infinitesimo, occorre e basta che le derivate di Lie, rispetto a questa trasformazione, di n vettori controvarianti linearmente indipendenti ed assolutamente paralleli siano combinazioni lineari a coefficienti costanti di quei vettori. Se le derivate di Lie in questione sono nulle, cioè se le suddette costanti sono nulle, il movimento affine dicesi speciale. Si dimostra ⁽²⁾ inoltre che condizione necessaria e sufficiente affinché una L_n dotata di parallelismo assoluto ammetta un gruppo d'ordine massimo n di movimenti affini speciali è che sia nulla la derivata covariante del tensore di torsione.

In questa Nota si introduce in modo analogo la nozione di movimento speciale per una connessione tensoriale ⁽³⁾ per tensori doppi controvarianti e covarianti (c.t.d.c.) dotata di trasporto assoluto ⁽⁴⁾.

Dopo aver caratterizzato geometricamente i movimenti speciali, si dimostra che l'ordine massimo di un gruppo di movimenti speciali in una c.t.d.c. dotata da parallelismo assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale ⁽⁵⁾ è $n - 1$.

Infine si determina una condizione necessaria e sufficiente affinché una c.t.d.c. ammetta un gruppo d'ordine massimo di movimenti speciali.

1. - MOVIMENTI SPECIALI.

Sia X_n una varietà dotata di una c.t.d.c. i cui parametri in un sistema ammissibile di coordinate locali (x^i) siano L_{rst}^{ik} .

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Si cfr. ad esempio K. YANO, *The theory of Lie derivatives and its applications*, « Biblioteca Mathematica », p. 86 (1955).

(2) K. YANO, op. cit. in ⁽¹⁾ p. 95.

(3) La nozione di connessione tensoriale è stata introdotta da E. BOMPIANI, in *Le connessioni tensoriali*, « Rend. Acc. Lincei », ser. VIII, vol. I, fasc. 5 (1945). Per i movimenti in una varietà a connessione tensoriale cfr. A. COSSU, *Movimenti in una varietà a connessione tensoriale*, « Rend. di Mat. », ser. V, vol. XVI (1957).

(4) A. COSSU, *Sulle connessioni tensoriali integrabili*, « Rend. Acc. Lincei », ser. VIII, vol. XIX, fasc. 5 (1955).

(5) Una connessione tensoriale si dice non dedotta da una ordinaria connessione affine (vettoriale), se non esiste sulla varietà una connessione vettoriale tale che la derivata covariante del generico tensore controvariante (o covariante) rispetto a questa coincide con la derivata covariante dello stesso tensore rispetto alla c.t.d.c.

Se la c.t.d.c. definisce un trasporto assoluto occorre e basta che sia nullo il tensore di curvatura, cioè

$$(1.1) \quad L_{rstu}^{\dots ik} = \partial_u L_{rst}^{ik} - \partial_t L_{rsu}^{ik} + L_{hlu}^{ik} L_{rst}^{hl} - L_{hlt}^{ik} L_{rsu}^{hl} = 0.$$

Se $\lambda_{\alpha\beta}^{ik}(x)$ ($\alpha, \beta = 1, \dots, n$ indici ordinali) sono n^2 campi indipendenti di tensori doppi controvarianti assolutamente paralleli, deve aversi

$$(1.2) \quad \nabla_t \lambda_{\alpha\beta}^{ik} = \partial_t \lambda_{\alpha\beta}^{ik} + L_{rst}^{ik} \lambda_{\alpha\beta}^{rs} = 0,$$

ove ∇_t è il simbolo della derivata covariante rispetto alla supposta c.t.d.c.

Indicati con $\lambda_{rs}^{\alpha\beta}$ le componenti degli n^2 tensori doppi covarianti definiti dalle

$$\lambda_{\alpha\beta}^{ik} \lambda_{rs}^{\alpha\beta} = \delta_r^i \delta_s^k,$$

dalle (1.2) si ha

$$(1.3) \quad L_{rst}^{ik} = - \lambda_{rs}^{\alpha\beta} \partial_t \lambda_{\alpha\beta}^{ik}.$$

Se

$$(1.4) \quad y^i = x^i + v^i dt,$$

con $v^i(x)$ campo di vettori controvarianti, è una trasformazione infinitesima, indicando con \mathcal{L} il simbolo della derivata di Lie rispetto alla (1.4), è valida l'identità

$$(1.5) \quad \mathcal{L}_v \nabla_t \lambda_{\alpha\beta}^{ik} - \nabla_t \mathcal{L}_v \lambda_{\alpha\beta}^{ik} = \lambda_{\alpha\beta}^{rs} \mathcal{L}_v L_{rst}^{ik}.$$

Se la (1.4) è un movimento infinitesimo per la supposta c.t.d.c., deve aversi

$$(1.6) \quad \mathcal{L}_v L_{rst}^{ik} = 0^{(6)}$$

e quindi per le (1.2)

$$(1.7) \quad \nabla_t \mathcal{L}_v \lambda_{\alpha\beta}^{ik} = 0.$$

Segue allora

$$(1.8) \quad \mathcal{L}_v \lambda_{\alpha\beta}^{ik} = c_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma} \lambda_{\alpha\beta}^{ik}$$

con $c_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma}$ costanti.

Viceversa dalle (1.8) seguono le (1.7) e quindi per la (1.5), tenendo conto delle (1.2), si ha la (1.6).

Se le $c_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma}$ non sono tutte nulle il movimento infinitesimo (1.4) dicesi *generale*; se invece le $c_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma}$ sono tutte nulle chiamasi *speciale*.

(6) Questa è condizione necessaria e sufficiente affinché la (1.4) sia un movimento per una generica c.t.d.c. di parametri L_{rst}^{ik} ; si cfr. la (4).

2. - CARATTERIZZAZIONE GEOMETRICA DEI MOVIMENTI SPECIALI.

Dal precedente numero si vede che la trasformazione infinitesima (1.4) è un movimento speciale se e solo se

$$(2.1) \quad \sum_{\alpha\beta} \lambda^{ik} = 0,$$

cioè

$$(2.2) \quad v^p \partial_p \lambda^{ik} - \lambda^{rs} (\delta_r^i \partial_s v^k - \delta_s^k \partial_r v^i) = 0.$$

Dalle (2.2) per le (1.3) seguono le

$$(2.3) \quad v^t L_{rst}^{ik} + \delta_r^i \partial_s v^k + \delta_s^k \partial_r v^i = 0.$$

Contraendo rispetto ad i, s e ponendo

$$(2.4) \quad \frac{1}{2} L_{rpt}^{pk} = P_{tr}^k,$$

si ha

$$(2.5) \quad \partial_r v^k + P_{tr}^k v^t = 0.$$

Si osservi che le n^3 funzioni P_{tr}^k (2.4) sono i parametri di un'ordinaria connessione affine, consegue quindi che le (2.5) sono equivalenti alle

$$(2.6) \quad \overset{P}{\nabla}_r v^k + 2 S_{tr}^{..k} v^t = 0,$$

ove con $\overset{P}{\nabla}_r v^k = \partial_r v^k + P_{rt}^k v^t$ s'è indicata la derivata covariante di v^k rispetto alla connessione affine di parametri P_{rt}^k e con $S_{rt}^{..i} = P_{[rt]}^i$ il tensore di torsione relativo alla stessa connessione.

Per le (2.5) dalle (2.3) consegue

$$(2.7) \quad (L_{rst}^{ik} - \delta_r^i P_{ts}^k - \delta_s^k P_{tr}^i) v^t = 0.$$

Le

$$(2.8) \quad T_{rst}^{..ik} = L_{rst}^{ik} - (\delta_r^i P_{ts}^k + \delta_s^k P_{tr}^i)$$

sono le componenti di un tensore definito intrinsecamente dalla c.t.d.c. L_{rst}^{ik} .

Le (2.3) sono allora equivalenti alle

$$(2.9) \quad \overset{P}{\nabla}_r v^k = 2 S_{rt}^{..k} v^t$$

$$T_{rst}^{..ik} v^t = 0,$$

oppure, introducendo la connessione affine di parametri $\bar{P}_{tr}^i = P_{rt}^i$ coniugata della connessione P_{tr}^i (2.4), alle

$$(2.10) \quad \overset{P}{\nabla}_r v^k = 0$$

$$T_{rst}^{..ik} = 0.$$

È ovvio che ogni campo di vettori v^i che verifica le (2.10) o le (2.9) o le (2.3) determina una trasformazione infinitesima (1.4) rispetto alla quale sono valide le (2.1). Dalla prima delle (2.10) consegue che, se la (1.4) è un movimento speciale, $v^k(x)$ è un campo di vettori paralleli rispetto alla connessione coniugata \bar{P}_{ir}^i .

Si considerino le traiettorie definite dalla (1.4) di equazioni $\frac{dx^i}{dt} = v^i$. Ogni campo di tensori $\lambda^{ik}(t)$, paralleli per la c.t.d.c. L_{rst}^{ik} , definito nei punti di una stessa traiettoria verifica le

$$(2.11) \quad \frac{d\lambda^{ik}}{dt} + L_{rst}^{ik} \lambda^{rs} \frac{dx^t}{dt} = 0,$$

che, per la seconda delle (2.10) tenendo conto della (2.8), può scriversi secondo le

$$(2.12) \quad \frac{d\lambda^{ik}}{dt} + (\delta_s^k P_{ir}^i + \delta_r^i P_{is}^k) \lambda^{rs} \frac{dx^t}{dt} = 0.$$

Il campo in questione è quindi di tensori paralleli secondo la connessione P_{ir}^i . Viceversa, se per ogni traiettoria della (1.4) ogni campo definito su di essa di tensori paralleli secondo la c.t.d.c. è anche un campo di tensori paralleli secondo la connessione P_{ir}^i e se $v^i(x)$ è un campo di vettori paralleli secondo la connessione \bar{P}_{ir}^i , la (1.4) è un movimento speciale.

Riepilogando si ha quindi:

I. — *Affinché la trasformazione infinitesima (1.4) sia un movimento speciale per una c.t.d.c. L_{rst}^{ik} dotata di parallelismo assoluto, occorre e basta che*

a) *$v^i(x)$ sia un campo di vettori paralleli rispetto alla connessione \bar{P}_{ir}^i coniugata della $P_{ir}^i = \frac{1}{2} L_{rpt}^{pi}$;*

b) *lungo le traiettorie della trasformazione la c.t.d.c. L_{rst}^{ik} e la connessione vettoriale P_{ir}^i definiscono lo stesso trasporto per tensori doppi controvarianti o covarianti.*

Si osservi che il tensore $T_{rst}^{\dots ik}$ definito intrinsecamente dalla L_{rst}^{ik} mediante le (2.8) è tale che

$$(2.13) \quad T_{rpt}^{\dots pk} = 0.$$

Inoltre per la (1.1) si ha

$$(2.14) \quad 2 \nabla_{[u}^P T_{|rs|t]}^{\dots ik} = \delta_r^i P_{uts}^{\dots k} + \delta_s^k P_{utr}^{\dots i} - 2 S_{ut}^{\dots p} T_{rsp}^{\dots ik} - 2 T_{hl[u}^{\dots ik} T_{|rs|t]}^{\dots hl},$$

essendo

$$P_{utr}^{\dots i} = 2 \partial_{[t} P_{u]r}^i + 2 P_{[t|h}^i P_{u]r}^h$$

il tensore di curvatura della connessione affine (2.4).

Contraendo rispetto ad i, s dalla (2.14) tenendo conto della (2.13) segue la

$$(2.15) \quad P_{utr}^{\dots k} = T_{hl[u}^{\dots ik} T_{|ri|t]}^{\dots hl}.$$

Se è $T_{rst}^{...ik} = 0$ la c.t.d.c. è dedotta dalla connessione vettoriale P_{tr}^i che definisce un trasporto assoluto di vettori e quindi di tensori. Allora nelle supposte ipotesi il movimento infinitesimo (1.4) è speciale per la connessione vettoriale P_{tr}^i e la proposizione b) della I risulta quindi banalmente verificata.

Se invece è sempre $T_{rst}^{...ik} \neq 0$ la c.t.d.c. non è dedotta da una connessione vettoriale.

D'ora in poi ci atterremo a questa seconda ipotesi.

Si osservi infine che se la connessione P_{tr}^i è simmetrica la I è ancora valida con $\bar{P}_{tr}^i = P_{tr}^i$.

La proprietà I può generalizzarsi nel seguente modo.

Si consideri una generica connessione vettoriale L_{tr}^i tale che rispetto alla sua coniugata $\bar{L}_{tr}^i = L_{tr}^i$ (eventualmente coincidente con L_{tr}^i se questa è simmetrica) il campo di vettori $v^i(x)$ che determina la (1.4) sia un campo di vettori paralleli ($\bar{\nabla}_r v^i = 0$).

Con un ragionamento perfettamente analogo a quello già fatto, consegue che, se la (1.4) è un movimento speciale per la c.t.d.c. L_{rst}^{ik} , deve aversi

$$(2.16) \quad L_{rst}^{ik} v^t = (\delta_r^i L_{ts}^k + \delta_s^k L_{tr}^i) v^t.$$

Viceversa dalla $\bar{\nabla}_r v^i = 0$ e dalla (2.16) consegue la (2.3) e quindi la (2.1). Cioè

II. - Se \bar{L}_{tr}^i sono i parametri di una connessione vettoriale rispetto alla quale il campo $v^i(x)$ è di vettori paralleli, affinché la (1.4) sia un movimento speciale per la c.t.d.c. L_{rst}^{ik} dotata di parallelismo assoluto occorre e basta che lungo le traiettorie della (1.4) la c.t.d.c. L_{rst}^{ik} e la connessione coniugata della \bar{L}_{tr}^i definiscano lo stesso trasporto per tensori doppi controvarianti o covarianti.

Dalla precedente proposizione si deduce ovviamente che:

III. - Affinché n^2 campi di tensori doppi controvarianti indipendenti $\lambda_{\alpha\beta}^{ik}$ definiscano una c.t.d.c. dotata di parallelismo assoluto per la quale la (1.4) è un movimento speciale, occorre e basta che esista una connessione vettoriale \bar{L}_{tr}^i rispetto a cui il campo $v^i(x)$ sia di vettori paralleli e tale che i campi definiti su ogni traiettoria della (1.4) dagli n^2 campi $\lambda_{\alpha\beta}^{ik}$ siano di tensori paralleli per la connessione coniugata della \bar{L}_{tr}^i .

3. - GRUPPI DI MOVIMENTI SPECIALI.

Ricordando che ogni movimento infinitesimo (1.4) è generatore di un gruppo di movimenti ad un parametro dalle proprietà I, II, III si deducono altrettante condizioni per l'esistenza di gruppi ad un parametro di movimenti speciali.

È inoltre immediata, perché perfettamente analoga ad una proprietà delle varietà a connessione affine dotate di parallelismo assoluto ⁽⁷⁾, la seguente proposizione:

IV. — *Condizione necessaria e sufficiente affinché una c.t.d.c. dotata di parallelismo assoluto ammetta un gruppo ad un parametro di movimenti speciali è che esista un sistema di coordinate, tale che tutte le componenti di n^2 campi di tensori $\lambda^{ik}_{\alpha\beta}$ linearmente indipendenti ed assolutamente paralleli siano indipendenti da una stessa coordinata.*

La ricerca dei gruppi di movimenti speciali dipende ovviamente dalla risoluzione del sistema alle derivate parziali (2.1) e quindi dal sistema misto (2.10) nelle n funzioni incognite v^i . Le condizioni d'integrabilità del sistema (2.10) sono

$$(3.1) \quad \begin{aligned} v^p \bar{P}^{\dots i}_{tup} &= 0 & , & & v^p \nabla^p_h T^{\dots ik}_{rsp} &= 0 \\ v^p \nabla^{\bar{p}}_{h_1} \bar{P}^i_{tup} &= 0 & , & & v^p \nabla^{\bar{p}}_{h_1 h} T^{\dots ik}_{rsp} &= 0 \\ v^p \nabla^{\bar{p}}_{h_2 h_1} \bar{P}^i_{tup} &= 0 & , & & v^p \nabla^{\bar{p}}_{h_2 h_1 h} T^{\dots ik}_{rsp} &= 0 \\ & \dots & & & \dots & \end{aligned}$$

ove $\bar{P}^{\dots i}_{tup} = 2 \partial_{[u} \bar{P}^i_{t]p} + 2 \bar{P}_{[u|h} \bar{P}^h_{t]p}$ è il tensore di curvatura della connessione vettoriale \bar{P}^i_{tr} .

Indichiamo con F_0 l'insieme delle equazioni date dalla seconda delle (2.10) e con F_1, F_2, F_3 ecc. rispettivamente gli insiemi di equazioni che figurano nella prima, nella seconda, nella terza ecc. delle (3.1).

Se esiste un intero N tale che il sistema formato dagli insiemi di equazioni F_0, F_1, \dots, F_N sia compatibile nelle v^i e se le sue soluzioni soddisfano l'insieme di equazioni F_{N+1} , il sistema (2.10) è integrabile. Se nel sistema degli insiemi di equazioni F_0, F_1, \dots, F_N esistono $n - r$ equazioni linearmente indipendenti (e non di più), l'integrale generale del sistema (2.10) dipende da r costanti arbitrarie. Siano v^i_a ($a = 1, \dots, r$) r campi di vettori linearmente indipendenti, soluzioni particolari del sistema (2.10), deve quindi aversi $\Omega \lambda^{ik}_{\alpha\beta} = 0$. Gli r campi in questione sono allora i generatori di r gruppi ad un parametro di movimenti speciali. Essi formano ovviamente un sistema completo, poiché ogni altro gruppo ad un parametro di movimenti speciali è generato da un campo di vettori combinazione lineare e coefficienti costanti degli r campi v^i_a . Segue ⁽⁸⁾ allora che gli r campi v^i_a sono i generatori di un gruppo completo ad r parametri di movimenti speciali.

Riepilogando si ha quindi:

V. — *Affinché una varietà a c.t.d.c. L^{ik}_{rst} dotata di trasporto assoluto ammetta un gruppo di movimenti speciali, occorre e basta che esista un intero N tale*

(7) Cfr. K. YANO, op. cit. in ⁽¹⁾, p. 88 (theorem 2.2).

(8) Cfr. K. YANO, op. cit. in ⁽¹⁾, p. 36 (theorem 2.6).

che il sistema formato dagli insiemi di equazioni F_0, F_1, \dots, F_N sia compatibile nelle v^i e che le sue soluzioni soddisfino l'insieme di equazioni F_{N+1} .

Se nel suddetto sistema esistono $n - r$ equazioni linearmente indipendenti (e non di più) la varietà ammette un gruppo completo ad r parametri di movimenti speciali.

Segue subito come corollario, tenendo conto che nelle ipotesi fatte è $T_{rst}^{\dots ik} = 0$:

VI. - L'ordine di un gruppo completo di movimenti speciali in una varietà a c.t.d.c. dotata di trasporto assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale è minore di n .

D'altra parte si consideri la c.t.d.c. che in un particolare sistema ammissibile di coordinate locali ha parametri

$$L_{\alpha \dots n-1}^{\alpha \dots n-1} = L_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = b \quad (\alpha \neq n-1; \text{ non si sommi rispetto ad } \alpha),$$

$$L_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = 2b, \quad L_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = a,$$

essendo a, b costanti con $a \neq 0$ ed essendo nulli tutti gli altri parametri. Il tenore di curvatura della supposta c.t.d.c. è nullo; mentre per i parametri delle due connessioni vettoriali P_{tr}^i e \bar{P}_{tr}^i , introdotte nel n. 2, si ha

$$P_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = \bar{P}_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = b,$$

essendo nulli tutti i restanti parametri. Il tensore $T_{rst}^{\dots ik}$ ha in questo caso le componenti nulle eccezion fatta per la

$$T_{n-1}^{\alpha \dots n-1} = a.$$

I tensori di curvatura delle due connessioni P_{tr}^i e \bar{P}_{tr}^i sono, come si prova facilmente, entrambi nulli. Se quindi è $b \neq 0$, cioè se la connessione vettoriale non è simmetrica, le equazioni F_0 si riducono alla $v^n = 0$, mentre delle (3.1) quelle che contengono il tensore di curvatura della \bar{P}_{tr}^i sono identicamente verificate e le altre sono soddisfatte in forza della $v^n = 0$.

Segue pertanto che la varietà a c.t.d.c. in questione ammette il gruppo ad $n - 1$ parametri di movimenti speciali di operatori infinitesimi

$$(3.2) \quad \partial_\rho f \quad (\rho = 1, \dots, n-1).$$

Se poi fosse $b = 0$, cioè se $P_{tr}^i = \bar{P}_{tr}^i$, le F_0 si ridurrebbero ancora a $v^n = 0$ mentre le (3.1) risulterebbero identicamente verificate. Anche in questo caso la c.t.d.c. ammette un gruppo ad $n - 1$ parametri di movimenti speciali.

Si può quindi concludere che:

VII. - Esistono varietà a c.t.d.c. dotate di trasporto assoluto e non dedotte da una connessione vettoriale che ammettono un gruppo completo di movimenti speciali di ordine massimo $n - 1$.

4. - GRUPPI DI MOVIMENTI SPECIALI DI ORDINE MASSIMO.

Se una varietà a c.t.d.c. con trasporto assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale ammette un gruppo di movimenti speciali d'ordine massimo $n - 1$ per la proposizione V l'insieme delle equazioni $F_0 (T_{rst}^{\dots ik} v^t = 0)$ nelle n incognite v^t deve avere rango 1. Deve quindi esistere un vettore covariante φ_t , la cui $(n - 1)$ -direzione è il supporto del t -dominio del tensore $T_{rst}^{\dots ik}$, tale che sia

$$(4.1) \quad T_{rst}^{\dots ik} = T_{rs}^{ik} \varphi_t$$

essendo $T_{rs}^{ik} \neq 0$ un tensore. Poiché inoltre il sistema formato dai due insiemi di equazioni F_0, F_1 deve avere rango 1, l'insieme F_1 deve avere al più rango 1 e deve essere soddisfatto dalle soluzioni del sistema F_0 . Siccome le F_0 nel caso in esame si riducono per le (4.1) alle

$$(4.2) \quad T_{rs}^{ik} \varphi_t v^t = 0,$$

tenendo conto delle (4.2) dalle F_1 (3.1), si ha

$$(4.3) \quad \begin{aligned} \bar{P}_{t[u[p]}^{\dots i} \varphi_q] &= 0 \\ \bar{P}_{[q} \bar{\nabla}_{|h|} \varphi_p] &= 0. \end{aligned}$$

Viceversa è ovvio che se valgono le (4.1), (4.3) il sistema F_0 ha rango 1 e tutte le sue soluzioni soddisfano l'insieme F_1 .

Riepilogando si ha quindi:

VI. - *Condizione necessaria e sufficiente affinché una varietà a c.t.d.c. dotata di trasporto assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale ammetta un gruppo d'ordine massimo $n - 1$ di movimenti speciali è che valgano per il tensore $T_{rst}^{\dots ik}$ (2.8) e per la connessione \bar{P}_{tr}^i coniugata della P_{tr}^i (2.4) le (4.1) e (4.3).*

Si osservi che in questo caso il campo di vettori covarianti φ_p definisce un campo di sottospazi vettoriali tangenti di dimensioni $n - 1$ e quindi una distribuzione $(n - 1)$ -dimensionale che è *strettamente parallela* ⁽⁹⁾ rispetto alla connessione \bar{P}_{tr}^i in virtù delle (4.3). Inoltre dalle (4.1) consegue che lungo ogni curva $x^i = x^i(t)$ tale che $\frac{dx^r}{dt} \varphi_r = 0$ si ha

$$(4.4) \quad L_{rst}^{ik} \frac{dx^t}{dt} = (\delta_r^i P_{ts}^k + \delta_s^k P_{tr}^i) \frac{dx^t}{dt}.$$

Cioè lungo ogni curva integrale della suddetta distribuzione il trasporto di tensori doppi controvarianti (o covarianti) definito dalla P_{tr}^i coincide con quello definito dalla c.t.d.c. L_{rst}^{ik} . Viceversa se esiste una distribuzione $(n - 1)$ -di-

(9) Cfr. ad esempio A. G. WALKER, *Distribuzioni e connessioni*, corso policopiato, Ist. Mat., Roma 1957.

mensionale strettamente parallela rispetto alla connessione \bar{P}_{tr}^i , le cui curve integrali verificano la (4.4) valgono le (4.3) e le (4.1).

Si può quindi dire che:

VII. - *Affinché una varietà a c.t.d.c. L_{rst}^{ik} , dotata di trasporto assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale, ammetta un gruppo d'ordine massimo di movimenti speciali G_{n-1} , occorre e basta che esista una distribuzione $D(n-1)$ -dimensionale, strettamente parallela rispetto alla P_{tr}^i , tale che lungo ogni sua curva integrale ogni campo di tensori paralleli per la c.t.d.c. sia anche di tensori paralleli per la connessione P_{tr}^i .*

Se v_a^i ($a = 1, \dots, n-1$) sono $n-1$ campi di vettori linearmente indipendenti soluzioni del sistema (2.10), deve aversi

$$v_a^b \varphi_b = 0$$

$$v_a^b \partial_b v^i - v_b^b \partial_b v_a^i = c_{ab}^c v^i \quad (a, b, c = 1, \dots, n-1)$$

con c_{ab}^c costanti. Essendo inoltre $n-1$ il rango della matrice (v_a^i) , consegue che:

VIII. - *La distribuzione D è integrabile, esiste quindi un sistema ∞^1 di varietà $(n-1)$ -dimensionali X_{n-1} i cui spazi tangenti sotto i sottospazi di D . Le X_{n-1} sono varietà invarianti del gruppo G_{n-1} .*

Si osservi infine che nel nostro caso, per le (4.1) e (2.15), il tensore di curvatura della connessione P_{tr}^i è nullo. La varietà a connessione P_{tr}^i è quindi dotata di parallelismo assoluto.

Si ha pertanto che:

IX. - *Se una varietà a c.t.d.c. dotata di trasporto assoluto e non dedotta da una connessione vettoriale ammette un gruppo G_{n-1} di movimenti speciali, la connessione P_{tr}^i è pur essa dotata di parallelismo assoluto e G_{n-1} è anche un gruppo di movimenti speciali per la varietà dotata della connessione affine \bar{P}_{tr}^i ⁽¹⁰⁾.*

Dalle VII, VIII, IX come corollario si ha che:

X. - *Se λ^{ik} è un tensore nel punto x e se μ^{ik} è il tensore ad esso parallelo secondo la c.t.d.c. in esame nel punto y , essendo x, y estremi di un arco differenziabile appartenente ad una stessa X_{n-1} invariante rispetto a G_{n-1} , λ^{ik} e μ^{ik} sono anche paralleli rispetto alla connessione vettoriale P_{tr}^i .*

(10) Se infatti v_a^i sono i generatori di G_{n-1} deve aversi $\bar{\nabla}_r v_a^i = \nabla_r v_a^i + 2S_{tr}^{\cdot i} v_a^t = 0$ (cfr. K. YANO, op. cit. in ⁽¹⁾, p. 95).

Geometria. — *Formes différentielles quadratiques et courbures en géométrie projective.* Nota di TIBERIU MIHĂILESCU, presentata (*) dal Socio E. BOMPIANI.

Dans l'étude des propriétés différentielles projectives des surfaces de l'espace ordinaire par la méthode du repère mobile interviennent de nombreuses formes différentielles quadratiques et chacune d'elles fournit un invariant projectif fini que l'on appelle *courbure projective* de la surface.

Soient t_1, t_2 deux paramètres de position des points A_0 d'une surface non développable (S). On peut attacher aux points de (S) une famille de repères mobiles $(A_0 A_1 A_2 A_3)$ qui, en général, dépend des deux paramètres t_1, t_2 , qui s'appellent *paramètres principaux*, et de p autres paramètres appelés *paramètres secondaires* et qui sont les paramètres de position $X_\alpha^{(i)}, X_\alpha$ ($i = 1, 2, 3 : \alpha = 1, 2, 3$) des points A_i et du point unité. On a $p \leq 12$ et, pour une valeur déterminée de l'entier positif p , l'ensemble des repères, mobiles est une famille (R_p) de classe $p^{(1)}$.

En un point A_0 de (S) tous les repères de cette famille sont projectivement équivalents par rapport aux transformations d'un sous-groupe à p paramètres du groupe projectif de l'espace S_3 .

Soit

$$(1) \quad \Omega = \sum a_{ik} dt_i dt_k \quad (a_{ik} = a_{ki})$$

une forme différentielle quadratique associée à (S) par une famille de repères (R_p) , les coefficients a_{ik} dépendant tant des paramètres principaux que des paramètres secondaires

$$a_{ik} = a_{ik}(t_1, t_2; X_\alpha^{(i)}, X_\alpha) \quad (i, \alpha = 1, 2, 3).$$

On dit qu'elle est une *forme invariante* si pour toute variation δ des paramètres secondaires on a

$$(2) \quad \delta \Omega = 0.$$

En la mettant sous la forme

$$(3) \quad \Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

Ω_i étant des formes de Pfaff en dt_1, dt_2 indépendantes qui, en général, ne sont pas invariantes, de (3) on déduit

$$(4) \quad \frac{\delta \Omega_1}{\Omega_1} = \frac{\delta \Omega_2}{-\Omega_2} = E(\delta)$$

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) TIBERIU MIHĂILESCU, *Geometrie diferențială proiectivă*, Edizioni dell'Accademia della Repubblica Popolare Romena, 1958.

$E(\delta)$ étant une forme de Pfaff qui dépend seulement des différentielles des paramètres secondaires.

En désignant par d une variation due à tous les paramètres, principaux et secondaires, et par λ_1, λ_2 des fonctions convenables de ces arguments, on trouve que les différentielles extérieures des formes Ω_1, Ω_2 sont:

$$(5) \quad D\Omega_1 = [\tilde{\omega}, \Omega_1] \quad , \quad D\Omega_2 = -[\tilde{\omega}, \Omega_2]$$

où

$$(6) \quad \tilde{\omega}(d) = E(\delta) + \lambda_1 \omega_{01}(d) + \lambda_2 \omega_{02}(d)$$

ω_{01}, ω_{02} étant les deux formes de Pfaff, nommées formes principales, qui figurent dans la formule symbolique qui donne les variations des coordonnées homogènes absolues du point A_0 :

$$dA_0 = \omega_{00}A_0 + \omega_{01}A_1 + \omega_{02}A_2$$

et qui dépendent seulement de dt_1, dt_2 donc on a

$$\omega_{01}(\delta) = \omega_{02}(\delta) = 0 \quad , \quad \tilde{\omega}(\delta) = E(\delta).$$

Puisque la différentielle extérieure seconde d'une forme de Pfaff est identiquement nulle, des équations (5) on déduit

$$(7) \quad [D\tilde{\omega}, \Omega_1] = 0 \quad , \quad [D\tilde{\omega}, \Omega_2] = 0.$$

Soient

$$\tilde{\omega}_1(\delta), \dots, \tilde{\omega}_p(\delta)$$

p formes de Pfaff indépendantes qui dépendent seulement des différentielles des p paramètres secondaires.

La différentielle extérieure $D\tilde{\omega}$ est une forme quadratique extérieure qui s'exprime en fonction des produits extérieurs binaires des formes

$$\Omega_1, \Omega_2, \tilde{\omega}_1, \dots, \tilde{\omega}_p$$

c'est-à-dire

$$(8) \quad D\tilde{\omega} = K[\Omega_1, \Omega_2] + \mu_1[\varphi_1, \Omega_1] + \mu_2[\varphi_2, \Omega_2] + \sum_{(i,k)} \mu_{ik}[\tilde{\omega}_i, \tilde{\omega}_k]$$

$K, \mu_1, \mu_2, \mu_{ik}$ étant, en général, des fonctions de t_1, t_2 et des p paramètres secondaires, et φ_1, φ_2 étant des formes de Pfaff.

En introduisant cette expression dans les relations (7) on trouve

$$\mu_1 = \mu_2 = 0 \quad , \quad \mu_{ik} = 0$$

donc

$$(9) \quad D\tilde{\omega} = K[\Omega_1, \Omega_2]$$

et l'on en déduit, en différentiant extérieurement,

$$[dK, \Omega_1, \Omega_2] = 0$$

c'est-à-dire

$$(10) \quad dK = \rho_1 \Omega_1 + \rho_2 \Omega_2.$$

Puisque les formes Ω_1, Ω_2 appartiennent au module des formes principales ω_{01}, ω_{02} , on a

$$\delta K = 0$$

donc le coefficient K est un invariant par rapport à toute variation des paramètres secondaires.

C'est cet invariant projectif fini qu'on appelle courbure projective de la surface, fournie par la forme différentielle quadratique considérée.

Ainsi, pour une famille de repères asymptotiques (R_p) ($p \leq 8$) associée à une surface non réglée, on a la forme différentielle quadratique du troisième ordre différentiel ⁽²⁾

$$(11) \quad \varphi = a_3 c_3 \omega_{01} \omega_{02}$$

appelée forme asymptotique, qui associe à (S) la courbure projective

$$(12) \quad K = \frac{2 [b_2 (\mu + \nu) - a_3 c_3]}{a_3 c_3}$$

qui est un invariant du cinquième ordre différentiel.

Les surfaces pour lesquelles cette courbure est nulle possèdent de nombreuses propriétés. En particulier, ce sont les seules surfaces qui admettent des réseaux conjugués dont les courbes sont des géodésiques projectives.

Dans le cas d'une famille de repères asymptotiques (R_p) ($p \leq 3$) pour lesquels les arêtes $[A_0, A_3]$, $[A_1, A_2]$ sont les deux directrices de Wilczynski, le point A_3 appartenant à la quadrique de Lie, on a une forme différentielle quadratique invariante en prenant

$$(13) \quad \Omega_1 = b_2 \omega_{01}, \quad \Omega_2 = \omega_{32}.$$

On trouve une signification géométrique de la forme quadratique respective:

$$(14) \quad \Omega = b_2 \omega_{01} \omega_{32}$$

en considérant le point

$$A'_3 = A_3 + dA_3 + (2)$$

situé dans un voisinage de A_3 sur la surface (A_3) décrite par ce point et le point

$$P_1 = (-\omega_{32} + (2)) A_2 + A'_3$$

(2) Loc. cit.

où la droite $[A_2, A'_3]$ rencontre le plan $[A_0, A_1, A_3]$. Si le point A_0 varie sur une ligne asymptotique ($C_1: \omega_{02} = 0$), le point A_2 varie sur une courbe de la surface (A_2) décrite par le sommet A_2 . Si A'_2 est un point de cette courbe situé dans un voisinage de A_2 , le point d'intersection de $[A_2, A'_3]$ avec le plan $[A_0, A_1, A'_2]$ est

$$P_2 = \left\{ \frac{1 + \omega_{22} + \omega_{33}}{b_2 \omega_{01}} + \dots \right\} A_2 + A'_3.$$

La partie principale du birapport:

$$(A'_3, A_2, P_1, P'_2) = b_2 \omega_{01} \omega_{32} + (3)$$

où le point P'_2 est le conjugué harmonique de P_2 par rapport aux points A_2, A'_3 , est équivalente à la forme quadratique (14).

La courbure projective associée par cette forme à la surface (S) est l'invariant fini du cinquième ordre

$$(15) \quad K = \frac{2 b_2 \mu - a_3 c_3}{b_2 \mu}$$

qui s'annule seulement pour les surfaces R_0 .

La forme quadratique

$$(16) \quad \Omega = b_2 \omega_{02} \omega_{31}$$

fournit un résultat analogue.

Pour les surfaces réglées non développables les formes (14) et (16) ont des courbures constantes:

$$K = 2.$$

Astronomia. — *Sui satelliti del sistema Terra-luna.* Nota di GIUSEPPE COLOMBO, presentata (*) dal Corrisp. G. RIGHINI.

Recentemente è stato ripreso lo schema del problema ristretto dei tre corpi per lo studio del movimento dei satelliti artificiali. Alcune ricerche numeriche⁽¹⁾ sono state fatte relativamente al sistema Terra-luna-satellite ovvero Sole-terra-satellite. Interesse particolare hanno suscitato⁽²⁾ quelle configurazioni dei tre corpi (che vanno sotto il nome di costellazioni allineate o costellazioni equilateri), che rappresentano soluzioni particolari del problema generale dei tre corpi (soluzioni di Eulero). Più particolarmente interessano le posizioni di congiunzione inferiore e superiore relative al problema Terra-luna-satellite, posizioni che potrebbero diventare di interesse tecnico in un prossimo futuro. Vogliamo in questa sede fissare l'attenzione su questo problema per una osservazione che ci sembra tutt'altro che banale, anche se le considerazioni che seguono hanno carattere elementare.

Considererò quindi il problema dei tre corpi supponendo per semplicità e per restare ancorato al caso concreto, che una delle tre masse sia infinitesima (nel solito senso ormai classico) senza far nessuna ipotesi sulle orbite dei due corpi di massa finita (che nel problema ristretto vanno invece, come è ben noto, addirittura assunte circolari). Terrò conto, in un certo ordine di approssimazione che preciserò, della perturbazione, dipendente naturalmente dal tempo, di altri corpi celesti lontani trascurando solamente gli effetti di parallasse. In questo ordine di approssimazione dimostrerò che le configurazioni allineate continuano ad essere soluzioni esatte del problema, nonostante la risaputa complessità del movimento dei due corpi di massa finita (retrogradazione dei nodi, precessione degli apsidali, ecc.). Il corpo di massa infinitesima continua quindi a restare in allineamento, nonostante le complesse perturbazioni, una volta che sia sistemato, in una opportuna posizione, con una opportuna velocità. Le traiettorie dei tre corpi, relative ad un sistema con l'origine nel baricentro, risultano omotetiche rispetto al baricentro stesso con costanti rapporti di omotetia. Si può anche dire che in questo schema così generale questi sono gli unici movimenti del punto P per un prefissato moto, (quello reale), di T, L, in corrispondenza ai quali P non cadrà mai né su T né su L o non finirà per allontanarsi indefinitamente.

Questo risultato, che ho esposto nel recente congresso della S.A.I., è ottenuto trascurando i soli effetti di parallasse che come è ben noto vanno, nelle ordinarie teorie delle perturbazioni, valutati come effetti del secondo

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) V. A. EGOROV, *Einige Probleme der Dynamik des Fluges zum Mond*, « Künstliche Erd Satelliten », 2° Sonderband der Fortschritte der Physik, Akad. Verlag, Berlin 1959, p. 80.

(2) W. B. KLEMPERER and E. T. BENEDIKT, *Selenoid Satellites*, « Astronautica Acta », vol. IV, fasc. I (1958). Springer Verlag, Wien 1958, p. 25.

ordine (ineguaglianza parallattica). Di questi effetti valuterò l'entità irrisoria, nei riguardi del moto di P alla fine della Nota.

Le configurazioni equilatera non hanno invece rispetto a queste perturbazioni la stessa caratteristica, cioè non si conservano come soluzioni esatte. Va notato però che mentre le configurazioni equilatera nello schema del problema ristretto risultano linearmente stabili, quelle allineate, nello stesso schema, non lo sono, almeno nella direzione della congiungente i tre corpi ed è fuori di dubbio che questa instabilità si conservi anche nel presente schema. Purtuttavia è naturale che le configurazioni di maggiore interesse sono quelle di congiunzione inferiore e superiore. Il risultato ottenuto permette quindi di dire che, per mantenere un satellite in posizione di congiunzione inferiore o superiore, rispetto al sistema Terra-luna, la spesa energetica si riduce a quella necessaria per creare un debolissimo effetto stabilizzante, per equilibrare le perturbazioni casuali e quelle di effetto di parallasse solare che si riveleranno di una entità effettivamente irrisoria.

Le difficoltà di un programma di lancio atto a sistemare un corpo nelle condizioni di posizione e di moto adatte e costituire una stazione spaziale di collegamento in posizione di congiunzione inferiore con la Luna, sono ben presenti a chi redige questa Nota, ma d'altra parte esse sono certamente inferiori a quelle che si incontrano nell'attuazione di un programma come quello per esempio di posare sulla superficie lunare un qualunque oggetto in modo che l'urto non lo deteriori. Il calcolo di un programma ottimo per la sistemazione di una stazione nel punto di congiunzione inferiore ci occupa attualmente.

1. Chiamerò T ed L i due corpi di massa finita, G il loro baricentro, P il corpo di massa infinitesima, con τ_G denoterò una terna con l'origine in G e di orientamento invariabile rispetto alle stelle fisse, con $\mathbf{a}(Q)$ l'accelerazione di un generico punto Q rispetto a τ_G . Siano poi S, V, M, J... corpi perturbatori lontani e sia $\mathbf{A}(Q, t)$ l'accelerazione rispetto ad una terna inerziale, τ^* , che un corpo di massa unitaria subisce per effetto dell'azione di S, V, M, ... all'istante t. Sia infine \mathcal{C} una regione limitata, per esempio sferica, dello spazio intorno a G. Farò l'ipotesi che $\mathbf{A}(Q, t)$ sia funzione lineare di Q in \mathcal{C} , del resto comunque variabile in t. Tale ipotesi è normalmente assunta come approssimazione di primo ordine quando S, V... sono molto lontani.

Allora le equazioni del moto di T, L e di P sono rispettivamente:

$$(I) \quad \begin{cases} \mathbf{a}(T) = -\mathbf{A}_G^* + \frac{\mathbf{F}}{M} + \mathbf{A}(T, t), \\ \mathbf{a}(L) = -\mathbf{A}_G^* - \frac{\mathbf{F}}{M} + \mathbf{A}(L, t), \\ \mathbf{a}(P) = -\mathbf{A}_G^* + \mathbf{F}_{TP} + \mathbf{F}_{LP} + \mathbf{A}(P, t), \end{cases}$$

essendo \mathbf{A}_G^* l'accelerazione di G risponde a τ^* ed \mathbf{F} la forza esplicita da L su T; M ed m le masse di T, L; \mathbf{F}_{TP} , (\mathbf{F}_{LP}) la forza esplicita da T, (L), sulle masse unitarie poste in P.

D'altra parte di ha ovviamente:

$$(2) \quad \mathbf{A}_G^* = \frac{M\mathbf{A}(T, t) + m\mathbf{A}(L, t)}{m + M}$$

onde le (1) diventano:

$$(3) \quad \begin{cases} \mathbf{a}(T) = \frac{m}{m + M} [\mathbf{A}(T, t) - \mathbf{A}(L, t)] + \frac{\mathbf{F}}{M}, \\ \mathbf{a}(L) = \frac{M}{m + M} [\mathbf{A}(L, t) - \mathbf{A}(T, t)] - \frac{\mathbf{F}}{m}, \\ \mathbf{a}(P) = \mathbf{A}(P, t) - \frac{M\mathbf{A}(T, t) + m\mathbf{A}(L, t)}{m + M} + \mathbf{F}_{TP} + \mathbf{F}_{LP}. \end{cases}$$

Supponiamo P allineato con T ed L e poniamo

$$(4) \quad \rho = \frac{GP \times TL}{TL^2}.$$

Allora si ha, per l'ipotesi che $\mathbf{A}(Q, t)$ sia lineare in Q,

$$(5) \quad \mathbf{A}(P, t) = \left(\frac{m}{M + m} + \rho \right) \mathbf{A}(L, t) + \left(\frac{M}{m + M} - \rho \right) \mathbf{A}(T, t),$$

e quindi la (3) diventa:

$$(6) \quad \mathbf{a}(P) = \rho [\mathbf{A}(L, t) - \mathbf{A}(T, t)] + \mathbf{F}_{TP} + \mathbf{F}_{LT}.$$

Confrontando (3), (6), si ottiene:

$$(7) \quad \mathbf{a}(P) = \frac{\rho}{M} (m + M) \mathbf{a}(L) = -\frac{\rho}{m} (m + M) \mathbf{a}(T),$$

appena ρ soddisfa alla relazione

$$(8) \quad \mathbf{F}_{TP} + \mathbf{F}_{LP} = -\frac{\rho \mathbf{F}}{m M} (m + M),$$

che si esplicita fornendo la classica equazione:

$$(9) \quad -\frac{M[m + \rho(m + M)]}{|m + \rho(m + M)|^3} + \frac{m[M - \rho(m + M)]}{|M - \rho(m + M)|^3} + \frac{\rho}{m + M} = 0.$$

Questa fornisce i seguenti tre valori reali di ρ :

$$\rho_1 = 0,8369 \quad , \quad \rho_2 = 1,1555 \quad , \quad \rho_3 = -1,005,$$

nel caso concreto del sistema Terra-luna assumendo che sia $M = 81,45 m$. Essi determinano le tre posizioni: L_1 di congiunzione inferiore, L_2 di congiunzione superiore, L_3 di opposizione.

Si supponga ora di portare P in una delle tre posizioni, L_i , e di imprimergli la velocità, relativa a T_G ,

$$(10) \quad \mathbf{v}_P^{(i)} = \rho_i \frac{m + M}{M} \mathbf{v}_L = -\rho_i \frac{m + M}{m} \mathbf{v}_T.$$

Il moto conseguente di P sarà omotetico di quello di L (e di T) rispetto a G come risulta da un facile controllo assicurante che proprio tale moto è il moto naturale.

2. Che la costellazione equilatera, o, più in generale, una costellazione in relazione alla quale il triangolo T, L, P si mantenga simile nel tempo alla configurazione iniziale, non sia un moto naturale, relativamente ad una sollecitazione di tipo così generale, neppure nel caso piano, è immediatamente provato. Infatti supposto anche piano il moto dei tre corpi e naturalmente parallela al piano la perturbazione, dovrebbe esistere un numero complesso $\alpha e^{i\theta}$ per cui fosse, per ogni valore di t ,

$$(11) \quad \mathbf{a}_P = \alpha \mathbf{a}_L e^{i\theta},$$

e l'ipotesi di linearità della perturbazione non è certamente sufficiente per provare l'esistenza di un tale numero.

È quasi inutile dire che le considerazioni fatte valgono, così come sono, nel caso di tre corpi di massa finita, caso che può avere interesse astronomico.

3. Valutiamo infine l'ordine di approssimazione dello schema adottato nel caso particolare che ci interessa del sistema Terra-luna, tenendo conto della sola perturbazione solare. Per una valutazione dell'entità dei termini trascurati, termini di parallasse solare, ci poniamo nelle condizioni più sfavorevoli, cioè supponiamo che la Luna sia in congiunzione inferiore col Sole e P sia in L_τ .

L'accelerazione $\mathbf{A}(P, t) - \mathbf{A}(G, t)$ vale in queste condizioni,

$$(12) \quad \mathbf{A}(P, t) - \mathbf{A}(G, t) = \text{vers } GL \cdot \frac{hm_S}{R^2} \left(\frac{2r}{R} + \frac{3r^2}{R^2} \right)$$

essendo r la distanza GP ed R la distanza GS , M_S la massa solare, h la costante di Newton. Come abbiamo visto il termine lineare in r non provoca perturbazioni relative. Quello che provoca perturbazioni del moto in allineamento non è neppure il totale termine quadratico, ma la differenza l'effettiva azione di parallasse su P , e quella che P subirebbe se l'effetto di parallasse fosse lineare in r . Tale differenza vale

$$(13) \quad \mathbf{A}(P, t) = -\text{vers } GL \cdot \frac{3rhm_S}{R^4} (r_L - r)$$

essendo r_L la distanza GL ; questa nel caso di P in L_τ diventa

$$(14) \quad \mathbf{A}(P, t) = -\text{vers } GL \cdot 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm/sec}^2.$$

Supponiamo di dover mantenere una stazione del peso di 1 tonnellata in L_τ ; la forza necessaria per equilibrare gli effetti perturbatori di parallasse sarà minore di $1,5 \cdot 10^{-2}$ dine, che può essere fornita da un debolissimo getto di gas. Per esempio è sufficiente un getto a velocità sonica di circa $1,8 \cdot 10^{-3}$ grammi/ora di gas.

Fisica matematica. — *Sul teorema di unicità per le equazioni della propagazione del calore per convezione naturale.* Nota di ANNA MARIA ZOLI, presentata (*) dal Corrisp. D. GRAFFI.

1. Recentemente ⁽¹⁾ è stato dimostrato un teorema di unicità per le equazioni del moto di un fluido incompressibile viscoso, valido per domini illimitati, con condizioni di convergenza all'infinito solo per la pressione. In questa Nota ricaverò un analogo teorema di unicità per le equazioni di Oberbeck ⁽²⁾ e Boussinesq ⁽³⁾ che reggono il fenomeno della propagazione del calore per convezione naturale ⁽⁴⁾.

Il risultato può avere interesse nella teoria della turbolenza che, come è noto, è stata estesa anche alla propagazione del calore nei fluidi ⁽⁵⁾.

2. Le equazioni citate poco fa si scrivono, con le notazioni vettoriali di Burali-Forti e Marcolongo:

$$(1) \quad \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{d\mathbf{v}}{dP} \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p + \mathbf{F} - \alpha T \mathbf{g} + \text{grad } \beta$$

$$(2) \quad \text{div } \mathbf{v} = 0$$

$$(3) \quad c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \text{div grad } T - c_p \rho \text{grad } T \times \mathbf{v}$$

dove \mathbf{v} è la velocità della particella del fluido che all'istante t si trova nel generico punto P di un dominio occupato dal fluido, T, ρ, p sono rispettivamente temperatura, densità, pressione della particella, $\rho \mathbf{F}$ la forza di massa, \mathbf{g} il vettore accelerazione di gravità, α, c_p e k il coefficiente di dilatazione, il calore specifico a pressione costante e il coefficiente di conduttività del fluido ed infine β l'omografia (divisa per ρ) degli sforzi dovuti alla viscosità e collegata a $D(d\mathbf{v}/dP)$, parte dilatazione di $d\mathbf{v}/dP$, dalla relazione:

$$(4) \quad \beta = \nu D \frac{d\mathbf{v}}{dP}$$

essendo ν il coefficiente di viscosità. Le grandezze $\rho, c_p, \alpha, \nu, k$ che compaiono nelle precedenti equazioni si considerano costanti e, salvo al più α , positive.

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) D. GRAFFI, «C. R.», 249-1741 (1959). Lo stesso argomento è oggetto di una Nota più ampia in corso di stampa negli «Annali di Matematica».

(2) OBERBECK, «Wiedemann Annalen», VII, 271 (1879).

(3) BOUSSINESQ, «Comptes Rendus», 152, 1328 (1901). Vedi anche il trattato del BOUSSINESQ, *Théorie analytique de la chaleur*. Paris 1904.

(4) Per un teorema di unicità per le equazioni in discorso valido in domini limitati o illimitati con condizioni di convergenza all'infinito per la velocità e la temperatura vedi D. GRAFFI, «Rend. Lincei» (6), 12, 129 (1930).

(5) Cfr. per esempio C. FERRARI, *Turbolenza di parete*. Lezioni tenute al centro internazionale matematico estero (C.I.M.E.) Levrotto e Bella. Torino 1959.

In questa Nota dimostrerò che le (1), (2), (3) ammettono un'unica soluzione nel dominio illimitato V esterno ad una (o più) superficie σ , qualora siano soddisfatte le ipotesi seguenti:

a) nel dominio quadrimensionale $V\tau$ formato da tutti i punti P di V e da tutti gli istanti t dell'intervallo $(0, \tau)$ (τ positivo e del resto arbitrario), la velocità \mathbf{v} e la temperatura T sono funzioni del punto P e del tempo t continue e limitate assieme alle loro derivate prime rispetto alle coordinate e al tempo; le derivate secondo di \mathbf{v} rispetto alle coordinate sono funzioni generalmente continue di P e di t ;

b) la pressione p in $V\tau$ è una funzione continua con derivate prime, rispetto alle coordinate, continue, inoltre p converge all'infinito verso un valore p_0 assegnato, in modo che per r sufficientemente grande e per t in $(0, \tau)$ sia $|p - p_0| < H r^{-1}$, essendo H una costante positiva ed r la distanza fra un punto fisso e il punto in cui si considera la pressione;

c) velocità e temperatura sono assegnate in tutto il dominio V allo istante iniziale (condizioni iniziali);

d) velocità e temperatura sono assegnate sulla superficie σ per ogni valore del tempo (condizioni al contorno);

e) è assegnata, in funzione del punto P e del tempo t , la forza di massa $\rho \mathbf{F}$.

3. Per la dimostrazione del teorema enunciato suppongo, per assurdo, che le (1), (2), (3) ammettano due soluzioni che indicherò rispettivamente con $\mathbf{v}, p, T, \mathbf{v} + \mathbf{v}_1, T + T_1, p + p_1$, entrambe soddisfacenti le condizioni a), b), c), d), e). Indicata con $\beta + \gamma$ l'omografia degli sforzi corrispondenti a $\mathbf{v} + \mathbf{v}_1$ ⁽⁶⁾, sostituendo $\mathbf{v} + \mathbf{v}_1, T + T_1, p + p_1$, nelle (1), (2), (3) e tenendo presente che ad esse soddisfano anche \mathbf{v}, p, T si ha:

$$(5) \quad \frac{\partial \mathbf{v}_1}{\partial t} + \frac{d(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1)}{dP} \mathbf{v}_1 + \frac{d\mathbf{v}_1}{dP} \mathbf{v} = - \frac{1}{\rho} \text{grad } p_1 + \text{grad } \gamma - \alpha T_1 \mathbf{g}.$$

$$(6) \quad \text{div } \mathbf{v}_1 = 0$$

$$(7) \quad \frac{\partial T_1}{\partial t} = L \text{div grad } T_1 - \text{grad } T \times \mathbf{v}_1 - \text{grad } T_1 \times (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1).$$

(nella (7) si è posto $k/c_p \rho = L > 0$)

Detta Σ_R la superficie sferica di raggio R e centro O (O è un punto di V), indico con S_R il volume limitato dalla superficie Σ_R , con \mathbf{n} il versore normale e Σ_R orientato verso l'esterno di S_R e moltiplicata la (5), scalarmente, per \mathbf{v}_1 e la (7) per T_1 , integro le due equazioni così ottenute sul volume S compreso fra le porzioni di Σ_R interne a V e le eventuali parti σ_i della superficie σ interne a Σ_R . Tenendo presenti le seguenti relazioni, che si ricavano immediatamente osservando che per la ipotesi d) T_1 e \mathbf{v}_1 sono nulle su σ_i ,

(6) $\beta + \gamma$ deve manifestamente soddisfare alla (4) per cui $\gamma = \nu D (d\mathbf{v}_1/dP)$.

$$(8) \quad \int_S K \frac{d\mathbf{v}_I}{dP} \mathbf{v}_I \times \mathbf{v} dS = \frac{1}{2} \int_S \text{grad } \mathbf{v}_I^2 \times \mathbf{v} dS = \int_S \text{div} (\mathbf{v}_I^2 \mathbf{v}) dS = \frac{1}{2} \int_{\Sigma_R} \mathbf{v}_I^2 \mathbf{v} \times \mathbf{n} d\Sigma_R.$$

$$(9) \quad \int_S \text{grad } p_I \times \mathbf{v}_I dS = \int_S \text{div} (p_I \mathbf{v}_I) dS = \int_{\Sigma_R} p_I \mathbf{v}_I \times \mathbf{n} d\Sigma_R$$

$$(10) \quad \int_S \text{grad } \gamma \times \mathbf{v}_I dS = \int_S \text{div} (\gamma \mathbf{v}_I) dS - \int_S I_I \left(\gamma \frac{d\mathbf{v}_I}{dP} \right) dS = \\ = \int_{\Sigma_R} \mathbf{v}_I \times \gamma \mathbf{n} d\Sigma_R - \int_S I_I \left(\gamma \frac{d\mathbf{v}_I}{dP} \right) dS.$$

$$(11) \quad \int_S T_I \text{div grad } T_I dS = \int_{\Sigma_R} T_I \text{grad } T_I \times \mathbf{n} d\Sigma_R - \int_S \text{grad}^2 T_I dS.$$

$$(12) \quad \int_S T_I \text{grad } T_I \times (\mathbf{v} + \mathbf{v}_I) dS = \frac{1}{2} \int_S \text{div} (T_I^2 (\mathbf{v} + \mathbf{v}_I)) dS - \\ - \int_S \frac{T_I^2}{2} \text{div} (\mathbf{v} + \mathbf{v}_I) dS = \frac{1}{2} \int_{\Sigma_R} T_I^2 (\mathbf{v} + \mathbf{v}_I) \times \mathbf{n} d\Sigma_R$$

e convenendo T_I e \mathbf{v}_I identicamente nulle nei punti di S_R esterni ad S , dopo semplici passaggi si ha ⁽⁷⁾:

$$(13) \quad \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{S_R} \mathbf{v}_I^2 dS_R + \frac{1}{\nu} \int_{S_R} I_I (\gamma^2) dS_R = - \int_{S_R} \frac{d(\mathbf{v} + \mathbf{v}_I)}{dP} \mathbf{v}_I \times \mathbf{v}_I dS_R - \\ - \frac{1}{2} \int_{\Sigma_R} \mathbf{v}_I^2 \mathbf{v} \times \mathbf{n} d\Sigma_R - \frac{1}{\rho} \int_{\Sigma_R} p_I \mathbf{v}_I \times \mathbf{n} d\Sigma_R + \int_{\Sigma_R} \mathbf{v}_I \times \gamma \mathbf{n} d\Sigma_R - \int_{\Sigma_R} \alpha T_I \mathbf{g} \times \mathbf{v}_I dS_R.$$

$$(14) \quad \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_{S_R} T_I^2 dS_R + L \int_{S_R} \text{grad}^2 T_I dS_R = L \int_{\Sigma_R} T_I \text{grad } T_I \times \mathbf{n} d\Sigma_R - \\ - \frac{1}{2} \int_{\Sigma_R} T_I^2 (\mathbf{v} + \mathbf{v}_I) \times \mathbf{n} d\Sigma_R - \int_{\Sigma_R} T_I \text{grad } T \times \mathbf{v}_I dS_R.$$

Ora, poiché le derivate di $\mathbf{v} + \mathbf{v}_I$ si suppongono limitate, si può dimostrare ⁽⁸⁾ che esiste un numero $N_I > 0$ tale che, in tutto il dominio quadrimensionale $V\tau$ risulti:

$$\left| \frac{d(\mathbf{v} + \mathbf{v}_I)}{dP} \mathbf{v}_I \times \mathbf{v}_I \right| < N_I \mathbf{v}_I^2.$$

(7) Nella (13) si tiene conto che, essendo γ dilatazione e sussistendo la (4), si ha:

$$I_I \left(\gamma \frac{d\mathbf{v}_I}{dP} \right) = I_I \left(\gamma D \frac{d\mathbf{v}_I}{dP} \right) = \frac{1}{\nu} I_I (\gamma^2).$$

(8) Per la dimostrazione si veda ad esempio la nota di D. Graffi citata in (4).

Si ha poi:

$$|T_1 \mathbf{g} \times \mathbf{v}_1| \leq g \left(\frac{T_1^2}{2} + \frac{v_1^2}{2} \right), \quad |\mathbf{v}_1 \times \gamma \mathbf{n}| \leq \frac{v_1^2}{2} + \frac{(\gamma \mathbf{n})^2}{2}$$

e inoltre, indicando con \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2 due vettori normali fra loro e ad \mathbf{n} si può scrivere:

$$(\gamma \mathbf{n})^2 = \gamma \mathbf{n} \times \gamma \mathbf{n} \leq \gamma \mathbf{n} \times \gamma \mathbf{n} + \gamma \mathbf{t}_1 \times \gamma \mathbf{t}_1 + \gamma \mathbf{t}_2 \times \gamma \mathbf{t}_2 = \gamma^2 \mathbf{n} \times \mathbf{n} + \\ + \gamma^2 \mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_1 + \gamma^2 \mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_2 = I_1 (\gamma^2).$$

Sostituendo nella (13), ove si indichi con N_2 un valore maggiorante per $|\mathbf{v}|$ in $V\tau$, si ottiene:

$$(15) \quad \frac{d}{dt} \int_{\dot{S}_R} v_1^2 dS_R + \frac{2}{v} \int_{\dot{S}_R} I_1 (\gamma^2) dS_R \leq (2N_2 + |\alpha|g) \int_{\dot{S}_R} v_1^2 dS_R + (N_2 + 1) \int_{\dot{S}_R} v_1^2 d\Sigma_R + \\ + \frac{v}{2} \int_{\dot{S}_R} \frac{2I_1 (\gamma^2)}{v} d\Sigma_R + \frac{2}{\rho} \int_{\dot{S}_R} |\rho_1| \cdot |\mathbf{v}_1| d\Sigma_R + |\alpha|g \int_{\dot{S}_R} T_1^2 dS_R.$$

Riprendendo in esame la equazione (14) notiamo che:

$$|T_1 \text{grad } T_1 \times \mathbf{n}| \leq |T_1| \cdot |\text{grad } T_1| \leq \frac{T_1^2 + \text{grad}^2 T_1}{2} \\ |T_1^2 (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) \times \mathbf{n}| \leq T_1^2 |\mathbf{v} + \mathbf{v}_1| \\ |T_1 \text{grad } T \times \mathbf{v}_1| \leq |T_1 \text{grad } T| \cdot |\mathbf{v}_1| \leq \frac{v_1^2 + T_1^2 \text{grad}^2 T}{2}$$

per cui indicato con M_1 un valore maggiorante, in $V\tau$, per $|\mathbf{v} + \mathbf{v}_1|$ e con M_2 un valore maggiorante per $\text{grad}^2 T$ la (14) diviene (posto $L + M_1 = M_3$):

$$(16) \quad \frac{d}{dt} \int_{\dot{S}_R} T_1^2 dS_R + 2L \int_{\dot{S}_R} \text{grad}^2 T_1 dS_R \leq M_3 \int_{\dot{S}_R} T_1^2 d\Sigma_R + \frac{L}{2} \int_{\dot{S}_R} 2 \text{grad}^2 T_1 d\Sigma_R + \\ + \int_{\dot{S}_R} v_1^2 dS_R + M_2 \int_{\dot{S}_R} T_1^2 dS_R.$$

Se ora si sommano membro a membro le equazioni (15) e (16) e si indica con M la più grande delle due quantità $(2N_2 + |\alpha|g + 1)$ e $(|\alpha|g + M_2)$ e con N la più grande delle quantità $(N_2 + 1), M_3, v/2, \frac{1}{2}$ si ottiene:

$$(17) \quad \frac{d}{dt} \int_{\dot{S}_R} (v_1^2 + T_1^2) dS_R + \int_{\dot{S}_R} \left(\frac{2}{v} I_1 (\gamma^2) + 2L \text{grad}^2 T_1 \right) dS_R \leq M \int_{\dot{S}_R} (v_1^2 + T_1^2) dS_R + \\ + N \int_{\dot{S}_R} \left(v_1^2 + T_1^2 + \frac{2}{v} I_1 (\gamma^2) + 2L \text{grad}^2 T_1 \right) d\Sigma_R + \frac{2}{\rho} \int_{\dot{S}_R} |\rho_1| \cdot |\mathbf{v}_1| d\Sigma_R.$$

Ora, detta Σ_r la superficie sferica di centro O e raggio r , pongo:

$$(18) \quad a(r) = \int_{\dot{\Sigma}_r} (v_1^2 + T_1^2) d\Sigma_r \quad b(r) = \int_{\dot{\Sigma}_r} \left(2L \text{grad}^2 T_1 + \frac{2}{v} I_1 (\gamma^2) \right) d\Sigma_r.$$

Si avrà:

$$(19) \quad \int_{\dot{\Sigma}_R} (v_I^2 + T_I^2) d\Sigma_R = \int_0^R a(r) dr = \mathfrak{A}(R)$$

$$(20) \quad \int_{\dot{\Sigma}_R} \left(2L \operatorname{grad}^2 T_I + \frac{2}{v} I_I (V^2) \right) d\Sigma_R = \int_0^R b(r) dr = \mathfrak{B}(R).$$

La (17) diviene:

$$(21) \quad \frac{d}{dt} \mathfrak{A}(R) + \mathfrak{B}(R) \leq M \mathfrak{A}(R) + N [a(R) + b(R)] + \frac{2}{\rho} \int_{\dot{\Sigma}_R} |p_I| \cdot |v_I| d\Sigma_R.$$

Considero poi un intervallo di tempo $(0, h)$ e, tenendo conto delle condizioni iniziali cioè della c), integro (21) da 0 a t (con $t < h$) e successivamente la espressione così ottenuta da 0 ad h ; risulta:

$$(22) \quad \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt + \int_0^h dt \int_0^t \mathfrak{B}(R) dt \leq M \int_0^h dt \int_0^t \mathfrak{A}(R) dt + N \int_0^h dt \int_0^t a(R) dt + \\ + N \int_0^h dt \int_0^t b(R) dt + \frac{2}{\rho} \int_0^h dt \int_0^t dt \int_{\dot{\Sigma}_R} |p_I| \cdot |v_I| d\Sigma_R.$$

Poichè, per la ipotesi fatta sulla pressione, l'integrale di p_I^2 esteso a Σ_R risulta limitato per ogni R e per ogni t in $(0, \tau)$, per cui si potrà scrivere

$\int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} p_I^2 d\Sigma_R \leq c^2$, con c^2 costante positiva, allora, tenendo presente che $|p_I| \cdot |v_I| \geq 0$ e ricordando la formula di maggiorazione di Schwarz, l'ultimo termine della (22) si può maggiorare così:

$$\int_0^h dt \int_0^t dt \int_{\dot{\Sigma}_R} |p_I| \cdot |v_I| d\Sigma_R \leq \int_0^h dt \int_0^t dt \int_{\dot{\Sigma}_R} |p_I| \cdot |v_I| d\Sigma_R \leq h \int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} |p_I| \cdot |v_I| d\Sigma_R \leq \\ \leq h \sqrt{\int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} p_I^2 d\Sigma_R} \sqrt{\int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} v_I^2 d\Sigma_R} \leq hc \sqrt{\int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} v_I^2 d\Sigma_R} \leq \\ \leq hc \sqrt{\int_0^h dt \int_{\dot{\Sigma}_R} (v_I^2 + T_I^2) d\Sigma_R} \leq h^{3/2} c \sqrt{a(R)}.$$

D'altra parte, poiché $\mathfrak{A}(R) \geq 0$, ove si prenda $h = (1/2 M)$, è:

$$M \int_0^h dt \int_0^t \mathfrak{A}(R) dt \leq M \int_0^h dt \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt \leq Mh \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt = \frac{1}{2} \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt.$$

Sostituendo le ultime relazioni trovate in (22) e ponendo, come si è fatto precedentemente, h in luogo di t nell'integrale di $a(R)$, la (22) diviene:

$$(23) \quad \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt + 2 \int_0^h dt \int_0^t \mathfrak{B}(R) dt \leq 2Nh \int_0^h a(R) dt + \\ + 2N \int_0^h dt \int_0^t b(R) dt + \frac{4}{\rho} h^{3/2} c \sqrt{a(R)}.$$

Pongo ora:

$$(24) \quad G(R) = \int_0^h \mathfrak{A}(R) dt + 2 \int_0^h dt \int_0^t \mathfrak{B}(R) dt$$

quindi:

$$(25) \quad G'(R) = \int_0^h a(R) dt + 2 \int_0^h dt \int_0^t b(R) dt.$$

Detto Q_1 il più grande dei due numeri $2Nh$ e $2N$, ove si osservi che, essendo $b(R) \geq 0$, è $a(R) \leq G'(R)$, in base a (24) e (25) la (23) diviene:

$$(26) \quad G(R) \leq Q_1 G'(R) + Q_2 \sqrt{G'(R)}$$

ove si è posto $Q_2 = (4/\rho) h^{3/2} c$.

Come ha dimostrato il Graffi nella Nota in corso di stampa, $G(R)$ deve essere necessariamente nulla per ogni R ; allora, ricordando l'espressione di $G(R)$, segue che deve essere $T_1^2 = v_1^2 = 0$ per ogni punto della sfera e per ogni t di $(0, h)$. Ma R è arbitrario, quindi v_1 e T_1 risulteranno nulli in tutto V per ogni t di $(0, h)$. Integrando ora da h a t con $t < 2h$ e ripetendo i ragionamenti sopra esposti si trova $v_1 = T_1 = 0$ anche nell'intervallo di tempo $(h, 2h)$ e così via. Proseguendo in tale modo si dimostra v_1 e T_1 identicamente nulle in $V\tau$ e di conseguenza, per la (6) e le condizioni di convergenza all'infinito, anche p , risulta identicamente nulla. Il teorema di unicità è con ciò completamente provato.

Fisica. — *Applicazione del modello statistico a processi fotonucleari multipli* ^(*). Nota di SERGIO COSTA, presentata ^(**) dal Corrisp. R. DEAGLIO.

1. INTRODUZIONE. — L'applicazione del modello di reazione nucleare a due stadi — formazione del nucleo composto e conseguente decadimento statistico di questo costituisce generalmente il primo passo, quando si voglia far rientrare nell'ambito di uno schema teorico un gruppo di risultati sperimentali riguardanti un qualunque tipo di reazione nucleare. In particolare, questo modello è stato qui applicato allo studio delle sezioni d'urto delle fotoreazioni nucleari (γ, n) , (γ, np) , (γ, Tn) ⁽¹⁾ e $(\gamma, n)_{\text{veloci}}$ nello S^{32} misurate, con l'ausilio di un betatrone da 30 MeV, nel Laboratorio dell'Istituto di Fisica di Torino ⁽²⁾. Secondo il modello statistico, se l'energia di eccitazione del nucleo è tale che possano evaporare le particelle i, j, m, \dots , la probabilità P_i che evapori la particella i , è data da:

$$(1) \quad P_i = K_i / (K_i + K_j + K_m + \dots) = K_i / \sum_r K_r.$$

Qui K_i rappresenta una quantità proporzionale alla larghezza parziale per disintegrazione attraverso al canale i , e, nel caso di neutroni o protoni, può essere espressa ⁽³⁾ nel modo seguente:

$$(2) \quad K_i(W_i) = \begin{cases} \int_0^{W_i} E_i \sigma_{ci}(E_i) \omega_i(W_i - E_i) dE_i & \text{se } W_i > 0 \\ 0 & \text{se } W_i \leq 0 \end{cases}$$

dove E_i indica l'energia con la quale viene emessa la particella i , energia compresa fra zero e $W_i = E_\gamma - B_i$, essendo B_i l'energia di legame della particella i . La σ_{ci} rappresenta la sezione d'urto per la particella i , qualora essa dovesse entrare nel nucleo nel processo inverso; e ω_i la densità dei livelli del nucleo residuo. Si ha:

$$\omega_i = \exp [b (W_i - F_i)^{1/2}]$$

dove $b^2 = 0,14 (A - 12) \text{ MeV}^{-1}$ ⁽⁴⁾. Si noti che l'integrando della (2) non è altro che lo spettro energetico $I_i(E_i)$ della particella i . Se l'energia di eccita-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università - Torino Ist. Naz. di Fis. Nucleare. Sez. di Torino.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) Il simbolo (γ, Tn) indica l'insieme di *tutti* i processi che conducono all'emissione di uno o più neutroni.

(2) F. FERRERO, S. FERRONI, R. MALVANO, S. MENARDI, E. SILVA, in corso di pubblicazione in « Nuclear Physics ».

(3) WEISSKOPF e EWING, « Phys. Rev. », 57, 472.

zione del nucleo è sufficiente per l'evaporazione di più di una sola particella, la probabilità P_{ij} che avvenga, successivamente all'emissione della particella i , anche quella della particella j , è data da:

$$(3) \quad P_{ij} = (1/\sum_r K_r(W_r)) \cdot \int_0^{W_i} [K_j(W_{ij}) I_i(E_i)/\sum_s K_s(W_{is})] dE_i.$$

Nella (3) l'indice s indica tutte le particelle che possono essere emesse successivamente a i , e W_{is} vale $W_i - E_i - B_{is}$, essendo B_{is} l'energia di legame della particella s nel nucleo residuo dopo l'emissione della particella i .

2. RISULTATI. - Per effettuare il confronto tra i risultati sperimentali relativi allo S^{32} e le previsioni teoriche, si sono calcolati secondo il modello evaporativo, e con l'ipotesi semplificativa che dal nucleo eccitato potessero essere emessi solo neutroni e protoni, i rapporti fra le sezioni d'urto

$$\sigma(\gamma, n)/\sigma(\gamma, Tn) \quad \text{e} \quad \sigma(\gamma, np)/\sigma(\gamma, Tn)$$

che risultano essere uguali rispettivamente ai rapporti

$$P_n/(K_n + P_{pn} + P_{nn}) \quad \text{e} \quad (P_{np} + P_{pn})/(K_n + P_{pn} + P_{nn}).$$

Tali rapporti sono stati valutati, per energie dei raggi X comprese tra 24 e 30 MeV, calcolando dapprima gli spettri neutronici e protonici alle diverse energie di eccitazione mediante le formule ⁽⁴⁾.

$$I_n(E_n) = \pi (R + \frac{1}{k})^2 [4 kK/(K + k)^2] E_n \exp [b (W_n - E_n)^{1/2}]$$

$$I_p(E_p) = [\pi \frac{1}{k}^2 \sum_l (2l + 1) T_l(E_p)] E_p \exp [b (W_p - E_p)^{1/2}].$$

In queste formule, T_l rappresenta il fattore di trasmissione per la l -esima onda, e k e K i numeri d'onda del neutrone, rispettivamente fuori e dentro il nucleo. Per il raggio nucleare R dello S^{32} si è assunto il valore $4,44 \cdot 10^{-13}$ cm. Integrando, secondo la (2), tali spettri, si sono ottenuti i vari K_n e K_p , e, quindi, mediante la (3), le P_{ij} . La P_n è stata ricavata con la relazione:

$$P = (1/\sum_r K_r) \int_{W_n - B_{np}}^{W_n} I_n(E_n) dE_n$$

il che equivale ad osservare che, date le nostre ipotesi, tutti i neutroni che vengono emessi con una energia E_n inferiore a $W_n - B_{np}$ sono certamente seguiti o da un protone o da un altro neutrone, e appartengono quindi o al processo (γ, np) , o al processo $(\gamma, 2n)$.

Le figg. 1 e 2 rappresentano il confronto fra i rapporti sperimentali (linee tratteggiate) e quelli teorici. L'accordo non è molto soddisfacente,

(4) HEIDMANN e BETHE, « Phys. Rev. », 84, 274.

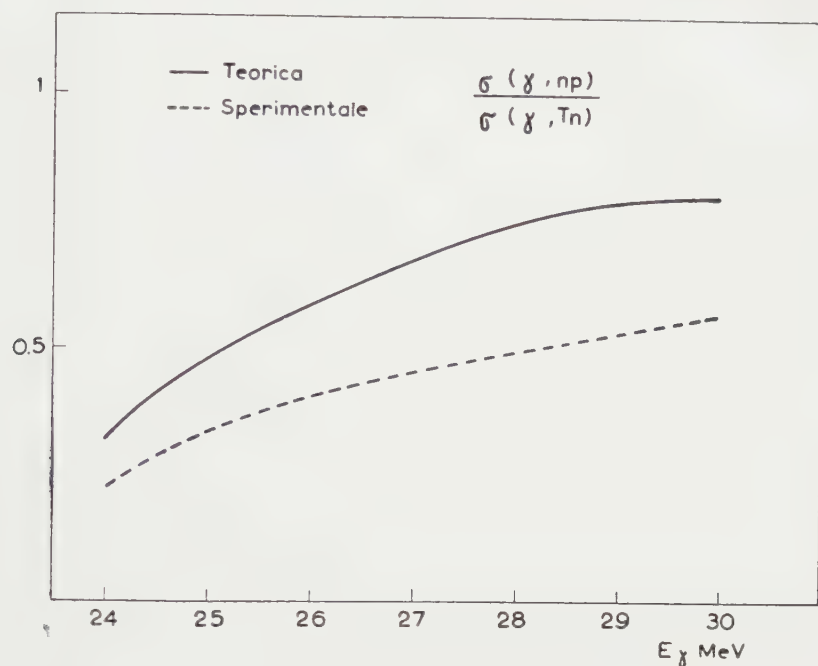


Fig. 1. - Rapporti teorici e sperimentali fra le sezioni d'urto delle fotoreazioni (γ, np) e (γ, Tn) nello S^{32} .

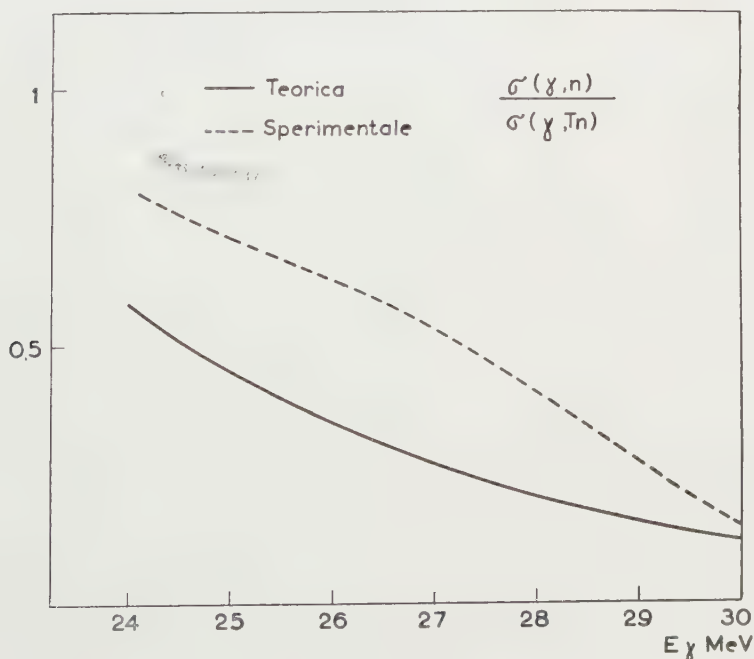


Fig. 2. - Rapporti teorici e sperimentali fra le sezioni d'urto delle fotoreazioni (γ, n) e (γ, Tn) nello S^{32} .

però si deve tener conto che una frazione della $\sigma(\gamma, n)$ sperimentale è costi-

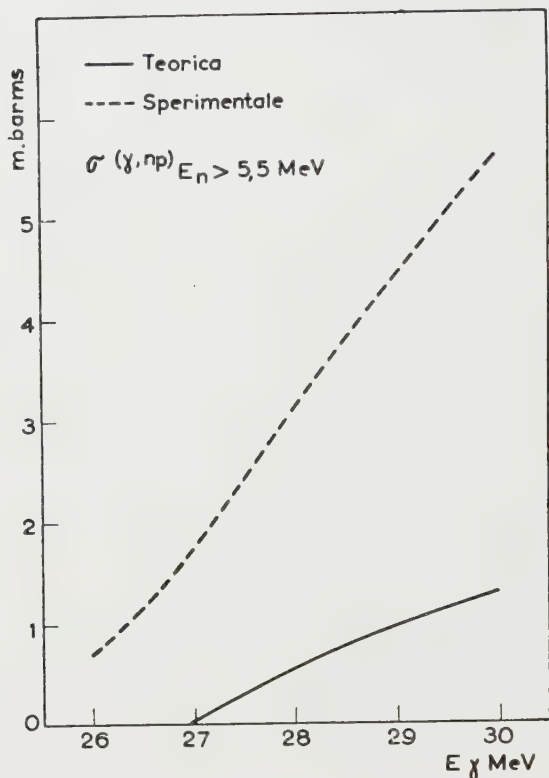


Fig. 3. - Sezione d'urto sperimentale e teorica del processo $(\gamma, np)_{E_n > 5,5 \text{ MeV}}$ nello S^{32} .

d'urto teorica, si è calcolata dapprima la frazione F di neutroni veloci asso-

$$F = [1/(P_{np} + P_{pn})] (1/\Sigma_r K_r) \left\{ \int_{5.5}^{W_n} \frac{K_p(W_{np}) I_n(E_n)}{K_n(W_n) + K_p(W_p)} dE_n + \int_0^{W_p - B_{pn} - 5.5} dE_p \int_{5.5}^{W_{pn}} \frac{I_n(E_n) dE_n}{K_n(W_{pn}) + K_p(W_p)} \right\}$$

e infine si è moltiplicato il valore di F ad ogni energia per il corrispondente valore del $\sigma(\gamma, np)$ sperimentale, ottenendo la curva a tratto pieno di fig. 3. Come si vede, il disaccordo è notevole, anche tenendo conto delle incertezze nelle sezioni d'urto sperimentali, per cui è plausibile ammettere che il processo (γ, np) sia, almeno in parte, un processo « diretto », spiegabile, ad esempio, sulla base del modello a quasi-deutone di Levinger⁽⁶⁾ la cui validità è stata confermata sperimentalmente a più alte energie.

(5) WILKINSON, Proceedings of the International Conference of Amsterdam, 1956.

(6) LEVINGER, « Phys. Rev. », 84, 45.

Fisica. — *Sui fondamenti dell'elettrodinamica.* Nota I di GIOVANNI ZIN, presentata (*) dal Socio E. PERUCCA.

In questo breve scritto si indagherà sulle azioni meccaniche subite da un conduttore percorso da corrente, in presenza di un campo magnetico di origine esterna. L'indagine condurrà a formule diverse dalle usuali e a concezioni diverse da quelle fino ad oggi vigenti.

In un mezzo omogeneo di permeabilità magnetica μ si considerino due circuiti C_1 e C_2 , privi di resistenza ⁽¹⁾ su ciascuno dei quali sia fissato un verso positivo di percorso. Siano L_1 l'induttanza di C_1 , L_2 l'induttanza di C_2 , M la loro mutua induttanza. Dalla formula di Neumann si ha

$$(1) \quad M = \frac{\mu}{4\pi} \int \int \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2}{r}$$

l'integrale doppio intendendosi esteso a tutte le coppie di elementi $d\vec{s}_1$ di C_1 e $d\vec{s}_2$ di C_2 , mentre \vec{r} denota la distanza del centro P_1 di $d\vec{s}_1$ dal centro P_2 di $d\vec{s}_2$. Il sistema usato è il sistema MKSA razionalizzato. Detta I_1 la corrente in C_1 , I_2 la corrente in C_2 , l'energia totale W del sistema (isolato) costituito dalle due correnti è:

$$(2) \quad W = \frac{1}{2} L_1 I_1^2 + M I_1 I_2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2.$$

Ancora si considerino i flussi del vettore induzione magnetica. Precisamente sia $\Phi_{1,1}$ il flusso generato dalla corrente I_1 e concatenato con C_1 , $\Phi_{1,2}$ il flusso generato da I_1 e concatenato con C_2 , $\Phi_{2,1}$ il flusso generato da I_2 e concatenato con C_1 , $\Phi_{2,2}$ il flusso generato da I_2 e concatenato con C_2 . Notoriamente è:

$$(3) \quad \Phi_{1,1} = L_1 I_1, \quad \Phi_{1,2} = M I_1, \quad \Phi_{2,1} = M I_2, \quad \Phi_{2,2} = L_2 I_2.$$

Ciò premesso e conservando invariato in posizione e forma il circuito C_1 si attui una deformazione infinitesima del circuito C_2 . Allora, detto $\delta\mathcal{L}$ il lavoro compiuto dalle forze agenti su C_2 e originate dalle correnti I_1 e I_2 ($\delta\mathcal{L}$ è cioè il lavoro delle forze interne), il principio di conservazione dell'energia impone la relazione

$$(4) \quad \delta W + \delta\mathcal{L} = 0.$$

Evidentemente la deformazione di C_2 comporta variazioni dell'induttanza L_2 e della mutua induttanza M , comporta variazioni dei quattro flussi con-

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) La considerazione di circuiti dotati di resistenza, non modifica le conclusioni a cui si perviene con la presente Nota.

siderati e altresì delle correnti I_1 e I_2 . Differenziando le (2) e (3) e tenendo presente la (4) si ha allora ($\delta L_1 = 0$):

$$(5) \quad L_1 I_1 \delta I_1 + M I_1 \delta I_2 + M I_2 \delta I_1 + I_1 I_2 \delta M + L_2 I_2 \delta I_2 + \frac{1}{2} I_2^2 \delta L_2 = -\delta \mathcal{Q}$$

$$(6) \quad \delta \Phi_{1,1} = L_1 \delta I_1, \quad \delta \Phi_{1,2} = I_1 \delta M + M \delta I_1,$$

$$\delta \Phi_{2,1} = M \delta I_2 + I_2 \delta M, \quad \delta \Phi_{2,2} = L_2 \delta I_2 + I_2 \delta L_2.$$

Ma, per la legge di Lenz, la deformazione considerata lascia invariato sia il flusso totale $\Phi_{1,1} + \Phi_{2,1}$ concatenato con C_1 , sia il flusso totale $\Phi_{1,2} + \Phi_{2,2}$ concatenato con C_2 . Si ha così:

$$(7) \quad \delta \Phi_{1,1} + \delta \Phi_{2,1} = 0 \quad \delta \Phi_{1,2} + \delta \Phi_{2,2} = 0.$$

Da queste e dalle (6) si ottiene:

$$L_1 \delta I_1 + M \delta I_2 + I_2 \delta M = 0 \quad I_1 \delta M + M \delta I_1 + L_2 \delta I_2 + I_2 \delta L_2 = 0.$$

Moltiplicando la prima di tali equazioni per I_1 , la seconda per I_2 e sottraendole poi membro a membro dalla (5) si ottiene:

$$(8) \quad -I_1 I_2 \delta M - \frac{1}{2} I_2^2 \delta L_2 = -\delta \mathcal{Q}$$

Allo scopo di interpretare la grandezza $\delta \mathcal{Q}$ quale lavoro compiuto dalle forze interne, si ammetterà che ogni elemento di circuito eserciti su ogni altro elemento di circuito un'azione meccanica. Volendo considerare la questione dal punto di vista più generale, si ammetterà che tale azione consista in una forza ed in una coppia, infinitesime dello stesso ordine. Evidentemente si può allora scrivere $\delta \mathcal{Q} = \delta \mathcal{Q}_1 + \delta \mathcal{Q}_2$, intendendo con $\delta \mathcal{Q}_1$ il lavoro compiuto da tutte le forze e coppie esercitate da ogni elemento di C_1 su ogni elemento di C_2 e con $\delta \mathcal{Q}_2$ il lavoro delle forze e coppie esercitate da ogni elemento di C_2 su ogni altro elemento pure di C_2 . Nessun dubbio esiste allora sulla possibilità di scrivere:

$$(9) \quad \delta \mathcal{Q}_2 = I_1 I_2 \delta M \quad \delta \mathcal{Q}_2 = \frac{1}{2} I_2^2 \delta L_2$$

in quanto che al primo membro della (8) l'unica grandezza che dipende dalle variazioni (di posizione e di orientamento) degli elementi di C_2 rispetto a C_1 è δM , mentre l'unica grandezza che dipende dalle variazioni di ogni elemento di C_2 rispetto ad ogni altro elemento pure di C_2 è δL_2 .

Ciò stabilito, dalla prima delle (9) per la (1) si ha:

$$(10) \quad \delta \mathcal{Q}_1 = \frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \iint d\vec{s}_1 \cdot \delta \left(\frac{d\vec{s}_2}{r} \right) = \frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \iint \left[(d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2) \delta \left(\frac{1}{r} \right) + \frac{d\vec{s}_1}{r} \cdot \delta d\vec{s}_2 \right].$$

Ora è $\delta \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\vec{r}}{r^3} \cdot \delta \vec{P}_2$ con $\vec{r} = \vec{P}_2 - \vec{P}_1$. In quanto a $\delta d\vec{s}_2$ si consideri dapprima il caso in cui C_2 è inestensibile, tale cioè che ogni arco di C_2 con-

serva immutata la lunghezza. Allora i vettori $\vec{d}s_2$ e $\delta\vec{d}s_2$ sono normali e perciò esiste un vettore infinitesimo $\vec{\chi}$ (rotazione) normale ad entrambi, che consente di scrivere $\delta\vec{d}s_2 = \vec{\chi} \wedge \vec{d}s_2$. Con ciò la (10) diventa:

$$(11) \quad \delta\mathcal{L}_1 = -\frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \iint \left(\frac{\vec{d}s_1 \cdot \vec{d}s_2}{r^3} \vec{r} \cdot \delta\mathbf{P}_2 + \vec{\chi} \cdot \frac{\vec{d}s_1 \wedge \vec{d}s_2}{r} \right).$$

Ma il lavoro eseguito dalla forza $d^2\vec{F}$ esercitata da $\vec{d}s_1$ su $\vec{d}s_2$ è $d^2\vec{F} \cdot \delta\mathbf{P}_2$, mentre il lavoro eseguito dalla coppia di momento $d^2\vec{M}$ esercitata da $\vec{d}s_1$ su $\vec{d}s_2$ vale $\vec{\chi} \cdot d^2\vec{M}$. Ciò consente di porre il lavoro $\delta\mathcal{L}_1$ anche sotto la seguente altra forma:

$$(12) \quad \delta\mathcal{L}_1 = \iint (d^2\vec{F} \cdot \delta\mathbf{P}_2 + \vec{\chi} \cdot d^2\vec{M}).$$

Confrontando tale espressione con la (11), si constata che la scelta più immediata delle espressioni da attribuire a $d^2\vec{F}$ e $d^2\vec{M}$ è la seguente:

$$(13) \quad d^2\vec{F} = -\frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \left(\vec{d}s_1 \cdot \vec{d}s_2 \frac{\vec{r}}{r^3} \right) \quad d^2\vec{M} = \frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \frac{\vec{d}s_1 \wedge \vec{d}s_2}{r}.$$

Si è così stabilita la seguente legge elementare:

I) *In un mezzo omogeneo di permeabilità magnetica μ l'azione esercitata da un elemento $\vec{d}s_1$ di un circuito percorso dalla corrente I_1 su un elemento inestensibile $\vec{d}s_2$ di un altro circuito percorso dalla corrente I_2 consiste in una forza $d^2\vec{F}$ ed in una coppia di momento $d^2\vec{M}$ definiti dalla (13), dove \vec{r} è il raggio che va da $\vec{d}s_1$ a $\vec{d}s_2$.*

La legge elementare stabilita corrisponde a una concezione del prof. Perucca, il quale da anni riteneva che l'azione di un elemento di corrente su un altro elemento di corrente dovesse consistere non in una forza, ma in una forza ed una coppia. Inoltre essa soddisfa al principio di azione e reazione (forza diretta secondo la congiungente gli elementi; forza e coppia che mutano nelle opposte quando si consideri l'azione di $\vec{d}s_2$ su $\vec{d}s_1$). La forza $d^2\vec{F}$ è attrattiva quando gli elementi formano un angolo minore di $\pi/2$, repulsiva in caso contrario. La coppia $d^2\vec{M}$ tende a far ruotare l'elemento $\vec{d}s_2$ nel piano ($\vec{d}s_1, \vec{d}s_2$) e a disporlo parallelamente a $\vec{d}s_1$, attraverso l'angolo minore di π che gli elementi formano.

La legge ora stabilita non va confusa con le varie leggi elementari di Reynard, di Ampère, di Grassmann introdotte nel secolo scorso. Infatti mentre tutte tali leggi portano alla seconda legge elementare di Laplace, la legge qui stabilita conduce a un risultato diverso. Ciò si riscontra subito ove si calcoli la forza $d\vec{F}$ esercitata da tutto il circuito C_1 sull'elemento $\vec{d}s_2$

di C_2 . Dalla prima delle (13) si ottiene allora (si ricorra all'identità $(d\vec{s}_1 \wedge \vec{r}) \wedge d\vec{s}_2 = (d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2) \vec{r} - (d\vec{s}_2 \cdot \vec{r}) d\vec{s}_1$):

$$(14) \quad d\vec{F} = -\frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \int_{C_1} \left(d\vec{s}_1 \wedge \frac{\vec{r}}{r^3} \right) \wedge d\vec{s}_2 - \frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \int_{C_1} \left(d\vec{s}_2 \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} \right) d\vec{s}_1.$$

Sussistono d'altra parte le relazioni:

$$(15) \quad \vec{H} = \frac{I_1}{4\pi} \int_{C_1} d\vec{s}_1 \wedge \frac{\vec{r}}{r^3} \quad \vec{A} = \frac{\mu}{4\pi} \int_{C_1} \frac{I_1 d\vec{s}_1}{r}$$

dove quella a sinistra costituisce la prima legge di Laplace ed esprime il campo magnetico \vec{H} generato dalla corrente I_1 , mentre quella di destra definisce il potenziale vettore \vec{A} pure generato dalla corrente I_1 . Risulta allora evidente che il primo termine a secondo membro della (14) vale $-\vec{B} \wedge I_2 d\vec{s}_2$, essendo $\vec{B} = \mu \vec{H}$ il vettore induzione magnetica presente su $d\vec{s}_2$ e generato da I_1 . In quanto poi al secondo termine, essendo $\frac{\vec{r}}{r^3} \cdot d\vec{s}_2 = -\frac{d(1/r)}{d\vec{s}_2} d\vec{s}_2$, lo si può così trascrivere:

$$\frac{d}{ds_2} \left[\frac{\mu}{4\pi} \int_{C_1} \frac{I_1 d\vec{s}_1}{r} \right] I_2 ds_2 \quad \text{ossia} \quad \frac{d\vec{A}}{ds_2} I_2 ds_2$$

\vec{A} indicando il potenziale vettore presente su $d\vec{s}_2$ e dovuto alla corrente I_1 . In quanto al momento $d\vec{M}$ della coppia esercitata da tutta la corrente I_1 sull'elemento $d\vec{s}_2$, integrando la seconda delle (13) lungo C_1 si ha:

$$(16) \quad d\vec{M} = -\frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \int_{C_1} \frac{d\vec{s}_1 \wedge d\vec{s}_2}{r} = -\vec{A} \wedge I_2 d\vec{s}_2.$$

Si è così stabilita la seguente altra legge elementare:

II) *L'azione che un'induzione magnetica \vec{B} discendente da un potenziale vettore \vec{A} di origine esterna esercita su un conduttore inestensibile $d\vec{s}$ percorso da una corrente I consiste in una forza $-\vec{B} \wedge I d\vec{s} + (d\vec{A} \cdot d\vec{s}) I ds$ ed in una coppia di momento $-\vec{A} \wedge I d\vec{s}$.*

Evidentemente tale legge differisce dalla seconda legge elementare di Laplace, secondo la quale l'azione subita dall'elemento $d\vec{s}$ consiste soltanto nella forza $-\vec{B} \wedge I d\vec{s}$.

Si considereranno ora i circuiti estensibili.

In tal caso la variazione $\delta d\vec{s}_2$ considerata nella (10) consiste in una rotazione infinitesima definita dal vettore $\vec{\chi}$ ed in un allungamento di una quantità $\eta d\vec{s}_2$, con η infinitesimo: $\delta d\vec{s}_2 = \vec{\chi} \wedge d\vec{s}_2 + \eta d\vec{s}_2$. Pertanto si dovrà am-

mettere che l'elemento $d\vec{s}_1$ di C_1 eserciti sull'elemento $d\vec{s}_2$ di C_2 non solo una forza $d^2\vec{F}$ ed una coppia di momento $d^2\vec{M}$, ma anche una tensione meccanica, consistente in due forze opposte, applicate ai due estremi di $d\vec{s}_2$ e aventi la direzione di $d\vec{s}_2$. Ma coppia e tensione meccanica possono essere introdotte nel calcolo simultaneamente, ammettendo che agli estremi di $d\vec{s}_2$ agiscano due forze: una forza $-d\vec{G}$ applicata al primo estremo e un'altra $+d\vec{G}$ applicata al secondo. Le componenti di tali forze secondo la direzione di $d\vec{s}_2$ determinano la tensione dell'elemento, mentre le componenti delle dette forze normali a $d\vec{s}_2$ costituiscono la coppia, atta a produrre lavoro soltanto per rotazione dell'elemento, ma non per il suo allungamento o accorciamento. Evidentemente, detti Q_1 e Q_2 gli estremi di $d\vec{s}_2$ ($d\vec{s}_2 = Q_2 - Q_1$), il lavoro elementare delle forze $-d\vec{G}$ e $+d\vec{G}$ è: $-d\vec{G} \cdot \delta Q_1 + d\vec{G} \cdot \delta Q_2 = d\vec{G} \cdot (\delta Q_2 - \delta Q_1) = d\vec{G} \cdot \delta(Q_2 - Q_1) = d\vec{G} \cdot \delta d\vec{s}_2$. La (12) deve perciò essere sostituita con la seguente:

$$(17) \quad \delta \mathcal{L}_1 = \iint (d^2\vec{F} \cdot \delta P_2 + d\vec{G} \cdot \delta d\vec{s}_2)$$

da cui, confrontando con la (10), si vede che la scelta più spontanea è la seguente:

$$(18) \quad d^2\vec{F} = -\frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} (d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2) \frac{\vec{r}}{r^3} \quad d\vec{G} = \frac{\mu I_1 I_2}{4\pi} \frac{d\vec{s}_1}{r}.$$

Si integrino ora tali espressioni a tutto il circuito C_1 . Per la prima si ritrova il risultato stabilito in precedenza, mentre per la seconda si trova $\vec{G} = I_2 \vec{A}$. Le forze $-I_2 \vec{A}$ e $+I_2 \vec{A}$ che agiscono rispettivamente sul primo e secondo estremo di $d\vec{s}_2$ hanno quali componenti parallele all'elemento rispettivamente $-I_2 \vec{A} \cdot \frac{d\vec{s}_2}{ds_2}$ e $+I_2 \vec{A} \cdot \frac{d\vec{s}_2}{ds_2}$, che costituiscono la tensione dell'elemento. Le componenti normali a $d\vec{s}_2$ costituiscono una coppia di momento $-I_2 \vec{A} \wedge d\vec{s}_2$, atta a produrre lavoro solo per rotazioni, non per allungamenti. Si può così affermare:

III) *L'azione che un'induzione magnetica \vec{B} discendente da un potenziale vettore \vec{A} di origine esterna esercita su un conduttore $d\vec{s}$ percorso da una corrente I consiste in una forza $-\vec{B} \wedge I d\vec{s} + \frac{d\vec{A}}{ds} I ds$, in una coppia di momento $-\vec{A} \wedge I d\vec{s}$ ed in una tensione meccanica $\vec{A} \cdot I d\vec{s} / ds$.*

Si consideri ora un circuito estensibile C , su cui sia fissato un verso positivo di percorso e un'origine degli archi s . Sia I la corrente su C . Sia $d\vec{s}$ un

elemento di C , i cui estremi abbiano coordinate s il primo ed $s + ds$ il secondo. Si è visto or ora che, per quanto riguarda le forze di origine esterna, tale elemento può essere considerato soggetto a tre forze: una forza $-\vec{B}(s) \wedge I d\vec{s} + \frac{d\vec{A}(s)}{ds} I ds$, una forza $-\vec{A}(s) I$ applicata al primo estremo s , ed una forza $+\vec{A}(s) I$ applicata al secondo estremo $s + ds$, dove $\vec{B}(s)$ e $\vec{A}(s)$ indicano rispettivamente i valori nel punto s dell'induzione magnetica \vec{B} e del potenziale vettore \vec{A} di origine esterna. Ora è $I\vec{A}(s) + I \frac{d\vec{A}(s)}{ds} ds = I\vec{A}(s + ds)$. Si può così anche affermare che sull'elemento $d\vec{s}$ agiscono tre forze: una, forza infinitesima $-\vec{B}(s) \wedge d\vec{s}$ che si può considerare applicata in un punto qualunque dell'elemento, in quanto che lo spostamento del suo punto di applicazione lungo l'elemento comporta variazioni del momento dell'ordine di ds^2 ; una forza $-I\vec{A}(s) ds$ applicata al primo estremo s ; una forza $I\vec{A}(s + ds)$ applicata al secondo estremo $s + ds$.

Si consideri ora su C un arco finito i cui estremi abbiano coordinate il primo a ed il secondo b . Si suddivida l'arco (a, b) in tanti archi elementari $(s_0, s_1), (s_1, s_2), \dots, (s_{i-1}, s_i), (s_i, s_{i+1}), \dots, (s_{n-1}, s_n)$, essendo $s_0 = a, s_n = b$. Si considerino le terne di forze ora definite agenti su ogni arco elementare. Evidentemente la forza $I\vec{A}(s_i)$ applicata sul secondo estremo s_i dell'arco (s_{i-1}, s_i) si elimina con la forza $-\vec{A}(s_i)$ applicata al primo estremo s_i dell'arco (s_i, s_{i+1}) . Ciò avviene in ogni punto s_i tranne che negli estremi $s_0 = a, s_n = b$. Il sistema delle terne di forze elementari si riduce perciò alle sole forze di Laplace e alle due forze $-\vec{A}(a)$ applicata al primo estremo a e $I\vec{A}(b)$ applicata al secondo estremo b . Si ha così:

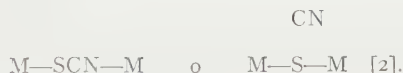
IV) *Un'induzione magnetica \vec{B} discendente da un potenziale vettore \vec{A} di origine esterna esercita su un arco (a, b) di un circuito C percorso da una corrente I una forza elementare $-\vec{B}(s) \wedge I d\vec{s}$ in corrispondenza di ogni elemento $d\vec{s}$ di C e ad esso applicata, una forza $-\vec{A}(a)$ applicata al primo estremo ed una forza $+I\vec{A}(b)$ applicata al secondo estremo.*

Tale proposizione vale sia per archi estensibili, sia inestensibili.

Evidentemente nessuna esperienza potrà mai decidere in favore della validità della seconda legge elementare di Laplace o della legge elementare III qui stabilita, in quanto che tutti i problemi relativi alle configurazioni di equilibrio dei circuiti possono essere risolti ricorrendo al principio dei lavori virtuali. Ora, quando si sperimenti su un arco (a, b) di un circuito avente gli estremi a e b immobili, il lavoro virtuale relativo a una deformazione dell'arco è lo stesso sia che venga calcolato con la legge di Laplace o con la legge III qui stabilita, perché, a motivo della proposizione IV, le forze $-\vec{A}(a)$ e $+I\vec{A}(b)$ applicate agli estremi immobili non lavorano.

Chimica fisica. — *Comportamento vibrazionale del gruppo SCN in alcuni composti inorganici semplici e complessi*^(*). Nota di CESARE PECILE, GIOVANNI GIACOMETTI e ALDO TURCO, presentata^(**) dal Corrisp. G. SEMERANO.

La chimica dei composti tiocianici presenta interessanti caratteristiche legate alla doppia possibilità di legame che il gruppo SCN possiede a seconda che l'atomo di zolfo o quello di azoto sia legato al resto molecolare (tiocianati e rispettivamente isotiocianati). I due differenti isomeri sono bene caratterizzati nei composti organici, mentre l'identificazione chimica dei due isomeri nel caso di composti inorganici è molto meno chiara [1]. Nei casi di composti inorganici allo stato solido sono altresì possibili situazioni in cui il gruppo SCN si lega con due atomi metallici per formare dei ponti coordinativi del tipo:



L'analisi cristallografica affinata risolve il problema soddisfacentemente, ma il suo uso è limitato nella pratica dal fatto che per rivelare la situazione dell'SCN occorre risolvere la struttura completa del composto.

Mezzo più duttile ed a rapida risposta è l'analisi vibrazionale del legando. Tale analisi applicata a gruppi SCN in situazione già nota può permettere di stabilire delle correlazioni utilizzabili nell'esame di altri casi.

In Tabella I vengono schematizzate le assegnazioni riportate in letteratura delle vibrazioni asimmetrica (ν_3), simmetrica (ν_1) e degenerare di deformazione (ν_2), localizzate nel gruppo SCN legato al carbonio o al silicio.

La differenziazione di tio da isotio-derivati mediante la frequenza asimmetrica nella zona dei 5μ risulta possibile ma non facile. I tioderivati presentano una banda intensa e netta nella zona $2170-2130 \text{ cm}^{-1}$ mentre gli isotio-derivati presentano una figura multipla, di origine non chiaramente precisabile, tra 2200 e 2000 cm^{-1} (un picco a media intensità a $2220-2170 \text{ cm}^{-1}$ e uno o più picchi intensi a $2150-2050 \text{ cm}^{-1}$, figura sensibile al solvente). Per il metil ed etil derivato la molteplicità sembra attribuibile ad una risonanza di Fermi con la prima armonica della vibrazione simmetrica che è localizzata per le forme isotio a $1050-1000 \text{ cm}^{-1}$; quest'ultima per le forme tio si trova invece intorno ai 650 cm^{-1} senza dare così luogo al fenomeno.

(*) Lavoro eseguito presso gli Istituti di Chimica Fisica e di Chimica Generale della Università di Padova. I risultati di tale ricerca sono stati parzialmente comunicati nel corso di una discussione al IV Meeting on Molecular Spectroscopy, Bologna - Settembre 1959.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

TABELLA I.

Composto	$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$
R-SCN	2150-2135 ^(a)	675 ^(b) (R = CH ₃)	455 ^(b) (R = CH ₃)
Aril-SCN	2174-2164 ^(a)	—	—
H-NCS ^(c)	1963	995	469
R-NCS	2221-2170 ^(a) 2150-2050	1087 ^(b) (R = CH ₃)	500 ^(b) (R = CH ₃)
Aril-NCS	idem ^(a)	—	—
Silicio-derivati ^(b)	2070-2000	1060-1000	480-465

(a) G. L. CALDOW, H. W. THOMPSON, «Spectroch. Acta», 13, 212 (1958); E. LIEBER, C. N. R. RAO, «Spectroch. Acta», 13, 296 (1958); E. SVÁTEK e al., «Acta Chem. Scand.», 13, 442 (1959).

(b) J. GOUBEAU, J. REYHING, «Zeit. anorg. All. Chem.», 294, 96 (1958). Dati Raman: i risultati per i silicio derivati vengono interpretati come dovuti a forme isotio.

(c) C. REID, «J. Chem. Phys.», 18, 1512 (1950).

L'esame della frequenza simmetrica e di quella di deformazione non risulta quasi mai effettuato.

In Tabella II si sono raccolte alcune notizie di rilievo sulle assegnazioni di frequenze appartenenti al gruppo SCN in composti inorganici. Lo spettro dello ione SCN⁻ in KSCN risulta esaminato dettagliatamente; in tutti gli altri casi a noi noti si hanno informazioni limitate alla banda nella zona dei 5 μ .

L'analisi ai raggi X per AgSCN e per il complesso binucleare (IV) di Pt(II) indica presenza di ponti solfocianici intermetallici del tipo M—SCN—M: a tale situazione del gruppo fa riscontro un valore elevato (2160-2145 cm⁻¹) per la frequenza asimmetrica. Per il complesso (V) è noto che l'anione è a legame isotio con il Cr(III) ed il catione Hg(II) nel complesso (VI) molto probabilmente dà origine a parziale formazione di ponti che causano la presenza della frequenza addizionale a 2160 cm⁻¹; anche per i complessi (VIII) e (IX) la presumibile formazione di ponti con Ag(I) e Hg(II) origina frequenze asimmetriche a 2180 cm⁻¹. A tale riguardo si ricorda l'ipotesi di un analogo tipo di interazione avanzata per spiegare l'azione di ioni Ag(I) e Hg(II) su soluzioni di sali di cis- e trans- di-tiocianatoammio-Co(III) o Cr(III) [3].

I dati commentati indicano che in presenza delle strutture a ponte M—SCN—M la frequenza asimmetrica del gruppo SCN assume i più elevati valori tra quelli osservati in un notevole numero di derivati inorganici.

Nel corso di nostre indagini su alcuni complessi tetracoordinati del Ni(II) [4], si è presentato il problema della situazione del gruppo SCN che ci ha portato all'analisi degli spettri ultrarossi di questi ed altri complessi come pure di alcuni tiocianati semplici. Le osservazioni riportate nella presente

Nota, estendono le informazioni esistenti specie per le zone delle frequenze ν_1 e ν_2 e permettono di tentare una prima generalizzazione sulle relazioni spettro-strutturali per il gruppo SCN in composti inorganici.

TABELLA II.

Composti	$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$
I. KSCN (a)	2053 <i>f</i>	749 <i>m</i>	484 <i>f</i> 470 <i>f</i>
II. AgSCN (b,c)	2145 <i>f</i>		
III. Pt (P <i>n</i> -prop ₃) ₂ (SCN) ₂ (b) . .	2120 <i>f</i>		
IV. Pt ₂ (P <i>n</i> -prop ₃) ₂ (SCN) ₂ Cl ₂ (b) .	2162 <i>f</i>		
M(Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄)			
V. M = NH ₄ ⁺ (d,e)	2110 <i>f</i> 2042 <i>m</i>		
VI. M = Hg ⁺⁺ (d)	2160 <i>f</i> (2098-2073) <i>f</i> , <i>l</i>		
(Co(NH ₃) ₄ NO ₂ (NCS))X (d)			
VII. X = Cl ⁻	2115 <i>f</i>		
VIII. Cl ⁻ ·AgNO ₃	2183 <i>f</i>		
IX. Cl ⁻ ·HgCl ₂	2179 <i>f</i>		

In questa tabella e nelle successive le intensità vengono indicate relativamente alla banda a 2100 cm^{-1} e con i simboli: *f* = forte, *m* = medio, *d* = debole, *md* = molto debole. (*sp* = spalla, *l* = banda molto larga).

(a) L. H. JONES, « J. Chem. Phys. », 25, 1069 (1956); 28, 1234 (1958).

(b) J. CHATT, L. A. DUNCANSON e al., « Nature » 181, 43 (1958); 178, 997 (1956).

(c) I. LINDQVIST, « Acta Cryst. », 10, 29 (1957).

(d) J. FUJITA e al., « J. Am. Chem. Soc. », 78, 3295 (1956) e nostre misure.

(e) Y. SAITO, Y. TAKENAKHI, R. PEPINSKY, « Zeit. Krist. », 106, 476 (1955).

RISULTATI SPERIMENTALI.

Gli spettri sono stati ottenuti per la regione 2-30 μ usando uno spettrometro a doppio raggio Perkin-Elmer mod. 21 con ottica in NaCl e uno spettrometro a raggio singolo Perkin-Elmer mod. 12C modificato a doppio passo con ottiche in CaF₂ e CsBr. Il lavoro in CsBr è stato preceduto da accurato essiccamento del cammino ottico.

I campioni furono esaminati come sospensione in olio di vaselina tra finestre di NaCl e di KRS5 e in pasticche di KBr. Solo per AgSCN si notò un effetto sensibile del KBr; per tutti gli altri composti non si notarono variazioni rilevanti; gli spettri in solido ed in soluzione di CS₂ e CHCl₃ dei complessi fosfinici di Ni(II) risultano in accordo.

I complessi fosfinici di Ag(I), in parte non descritti in letteratura, furono preparati per reazione diretta tra le fosfine e il solfocianuro di argento sciolto in soluzioni concentrate di solfocianuro potassico. La reazione venne condotta in fase eterogenea sotto forte agitazione ed i prodotti ottenuti furono purificati per ricristallizzazione da benzene. La loro composizione fu controllata con l'analisi chimica. I complessi fosfinici del nichel furono preparati come da noi recentemente pubblicato [5]. La preparazione degli altri composti fu effettuata con metodi comunemente descritti in letteratura.

TABELLA III.

Bande di assorbimento ultrarosso di derivati metallici semplici del gruppo SCN (cm⁻¹).

Composto	ν_3		$2 \nu_2$	ν_1	ν_2
I. KSCN		2055 <i>f</i>	968 <i>d</i> 951 <i>d</i>	749 <i>m</i>	484 <i>f</i> 470 <i>f</i>
II. AgSCN	2145 <i>f</i>	2096 <i>sp</i>	899 <i>d</i> 859 <i>d</i>	749 <i>sp</i> 742 <i>d</i>	445 <i>m</i> 423 <i>m</i>
III. Ni(SCN) ₂	2160 <i>f</i>		913 <i>d, l</i>	766 <i>m</i>	454 <i>f</i>
IV. Co(SCN) ₂	2145 <i>f</i>	2090 <i>sp</i>	911 <i>d, l</i>	772 <i>m</i>	454 <i>f</i>
V. Cu(SCN) ₂	2147 <i>f</i>	2100 <i>sp</i>	940 <i>d</i> 883 <i>md</i>	797 <i>d</i>	470 <i>d</i> 440 <i>f</i>
VI. Hg(SCN) ₂		2118 <i>f</i> 2062 <i>sp</i>	914 <i>d</i> 860 <i>d</i>	716 <i>d</i>	619 <i>m</i> 461 <i>m</i> 427 <i>f</i>

Per (I) le nostre misure sono in accordo con i valori di frequenza di L. H. JONES, loc. cit. (ved. Tabella II).

In Tabella III e IV vengono riportate le frequenze di assorbimento ultrarosse rilevate per i tiocianati semplici e complessi. Per i tiocianati complessi le frequenze appartenenti al gruppo SCN furono isolate per confronto dello spettro del composto con legando SCN con lo spettro di complessi analoghi con legando Br e Cl o per assegnazione diretta dove non si presentava possibilità di equivoco.

La banda intorno ai 2100 cm⁻¹ (ν_3) si presenta sempre intensa. È spesso accompagnata da una spalla verso le frequenze minori. Tale banda non presenta mai la figura multipla caratteristica degli isotio-derivati organici. La risonanza di Fermi, già accennata, risulterebbe qui impossibile anche per i composti a maggiore grado di covalenza poiché il valore di 1000 cm⁻¹ per la ν_1 dei derivati organici non sembra facilmente raggiungibile. Viene così a mancare una caratteristica distintiva tra tio e isotio derivati nella zona dei 5 μ .

TABELLA IV.

Bande di assorbimento ultrarosso di derivati metallici complessi del gruppo SCN, assegnate al gruppo SCN - (cm⁻¹).

Composto	ν_3	$2 \nu_2$	ν_1	ν_2
I. Ni(NCS) ₂ 2 PR ₃ ^(a)	2095 <i>f</i> 2054 <i>sp</i>	960 <i>d</i> 930 <i>d</i>	860 <i>m</i>	475 <i>md</i>
II. Ni(NCS) ₂ (SC(NH ₂) ₃) ₂ ^(b) . . .	2080 <i>f</i>		810 <i>m</i>	
III. Ni(NCS) ₂ [CH ₃ S(CH ₂) ₂ SCCH ₃] ^(c)	2085 <i>f</i>		805 <i>m</i>	
IV. Ni(NCS) ₂ (C ₅ H ₅ -N) ₄	2080 <i>f</i> 2020 <i>sp</i>	966 <i>d</i> 957 <i>d</i>	798 <i>m</i>	481 <i>d</i>
V. Ni(NCS) ₂ (NH ₃) ₄	2102 <i>f</i> 2041 <i>sp</i>	940 <i>d</i> 923 <i>d</i>	778 <i>m</i>	472 <i>d</i>
VI. Co(NCS) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₄	2066 <i>f</i> 2016 <i>sp</i>	966 <i>d</i> 957 <i>d</i>	800 <i>m</i>	481 <i>d</i>
VII. Cu(NCS) ₂ (C ₅ H ₅ -N) ₄	2094 <i>f</i> 2050 <i>sp</i>	950 <i>md</i>	824 <i>m</i>	477 <i>m</i> 460 <i>d</i>
VIII. [NH ₄](Cr(NH ₃) ₂ (NCS) ₄) . . .	2110 <i>f</i> 2042 <i>m</i>	930-950?	828 <i>d</i>	466 <i>d</i>
IX. Ag(SCN) · 2 P(Cicloesile) ₃ . .	2090 <i>f</i>		732 <i>d</i>	462 <i>f</i>
X. Ag(SCN)P(Isopropile) ₃ . . .	2111 <i>f</i>		738 <i>m</i>	475 <i>f</i>
XI. Ag(SCN)P(<i>n</i> -Propile) ₃ . . .	2090 <i>f</i>		?	?

(a) Valori medi per composti con R = cicloesile, *n*-propile, isopropile.

(b) La banda a 810 cm⁻¹, riportata da A. YAMAGUCHI e al., « J. Am. Chem. Soc. », 80, 527 (1958), viene da noi assegnata a ν_1 ; gli Autori non riportano bande in corrispondenza di ν_2 e $2 \nu_2$ probabilmente a causa della bassa intensità.

(c) La banda a 805 cm⁻¹, riportata da D. M. SWEENEY e al., « J. Am. Chem. Soc. », 77, 6521 (1955), viene da noi assegnata a ν_1 . La zona di ν_2 non risulta esaminata; $2 \nu_2$ non è riportata.

I complessi II, IV, VI, V, VIII, sono di tipo isotio come risulta da esame ai raggi X nell'ordine: M. NARDELLI, A. BRAIBANTI, F. FAVA, « Gazz. Chim. Ital. », 87, 1209 (1957); M. A. PORAI-KOSHITS, A. S. ANTISHKINA, « Kristallografiya », 2, 239 (1957); Y. SAITO, loc. cit. (Tabella II).

La banda nella zona 700-800 cm⁻¹ (ν_1) appare in genere di debole o media intensità rispetto alla ν_3 e di facile rilevamento con campionamento normale. Con analoga facilità si osserva nella zona 850-950 cm⁻¹ un doppietto da noi assegnato alla prima armonica della ν_2 . Tali bande risultano spesso di aiuto per il controllo della assegnazione di questa vibrazione.

L'assegnazione delle frequenze di assorbimento nella zona 420-480 cm⁻¹ alla vibrazione ν_2 risulta incerta. Infatti in tale zona: (a) possono trovarsi bande dovute a modi vibrazionali collegati a legami M—N o M—S di comportamento ultrarosso poco noto; (b) la vibrazione ν_2 degenerare può risultare sdoppiata; (c) per i nostri complessi talora gli altri legandi interferiscono.

Nei complessi di tipo isotio le bande assegnate alla ν_2 risultano spesso assai poco intense.

La banda di media intensità a 619 cm^{-1} presentata da $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ sembra ragionevolmente assegnabile ad una vibrazione asimmetrica dei legami $\text{Hg}-\text{S}$.

Per i complessi IX e XI di $\text{Ag}(\text{I})$ l'assegnazione della ν_1 a 730 cm^{-1} è incerta ma risulterebbe altresì difficile tentare di localizzarla a valori di frequenza superiori ai 750 cm^{-1} .

DISCUSSIONE.

Dall'esame comparativo dei vari dati sperimentali si può tentare di ricavare un criterio per identificare la situazione di un gruppo SCN in un composto inorganico in base a dati vibrazionali.

Si è già visto che elevati valori della frequenza ν_3 sono generalmente associati a gruppi SCN a ponte. I nostri dati, come vedremo, non sono mai in contraddizione con questo fatto. È noto del resto che anche nel caso del più semplice gruppo CN , il passaggio da strutture con legame all'azoto o al carbonio a struttura con legame bilaterale comporta un netto aumento della frequenza di allungamento CN [6].

Per quanto riguarda i tiocianati semplici, sono note le strutture di AgSCN e di $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{KSCN}$, per il quale le ricerche coi raggi X di Zdanov e collab. [7] hanno stabilito una struttura tiocianica senza ponti. Si può quindi considerare $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ come un esempio di tiocianato covalente privo di forti interazioni intermolecolari. In conseguenza i valori delle tre frequenze $\nu_3 = 2118$, $\nu_2 = 716$, $\nu_1 = 427\text{ cm}^{-1}$ possono essere considerati rappresentativi del gruppo SCN in quella condizione.

La ν_1 e la ν_3 tendono evidentemente ai valori dei tiocianati organici ($\text{R} = \text{CH}_3$ o C_2H_5), la ν_1 diminuendo e la ν_3 aumentando rispetto allo ione, senza però raggiungerne il limite.

Tutti gli altri tiocianati covalenti esaminati presentano con molta probabilità ponti intermetallici e le variazioni delle frequenze (specie ν_1 e ν_3) dipendono certamente dalla variazione del metallo ma anche dal tipo di interazioni in seno al cristallo. In assenza di dati sulla struttura cristallina è inutile tentare una correlazione con qualche proprietà dello ione metallico (per esempio elettronegatività).

La discussione dei risultati sulle assegnazioni vibrazionali per il gruppo SCN in composti complessi può prendere le mosse da quanto rilevato per i composti del $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ a struttura nota e dagli elementi orientativi risultanti dalle precedenti considerazioni.

I complessi II, IV, V, VI, VIII della Tabella IV risultano a struttura isotio: la ν_3 presenta valori compresi tra $2066-2110\text{ cm}^{-1}$, sempre superiori al valore per lo ione. La variazione del metallo, del numero di coordinazione e della struttura generale del complesso non comportano variazioni maggiori di 40 cm^{-1} . Inoltre è importante notare che in tutti i complessi esaminati la frequenza ν_3 non eccede i 2120 cm^{-1} del solfocianuro mercurico per il quale

abbiamo esclusa la presenza di ponti. Il valore di questa frequenza è sempre inferiore anche al valore rilevato per i derivati organici.

La varietà dei composti in esame permette già di dedurre come dalla sola frequenza ν_3 ben poche informazioni si possono trarre sull'isomerismo di legame, ferma restando l'indicazione della esistenza di ponti quando essa risulti molto elevata.

Sempre per gli isotio-derivati sopra elencati risulta prezioso, invece, l'esame dei valori assegnabili con sicurezza alla ν_1 . Questi si mantengono tutti nella zona 780–820 cm^{-1} nettamente al di sopra del valore della ν_1 per lo ione e con direzione di spostamento opposta a quanto realizzato in Hg(SCN)₂. I valori di frequenza tendono ad avvicinarsi alla zona dei 990 cm^{-1} assegnata agli isotio-derivati covalenti del Silicio, e 1070 cm^{-1} per isotio-cianato di metile ed etile.

I complessi fosfinici di Ni(II) sono a struttura non completamente nota, ma per il complesso con la cicloesilfosfina risultati parziali di esame con i raggi X escludono una struttura a ponte [5] e la posizione delle bande di assorbimento nel visibile e nel vicino U. V. è a favore di una struttura isotio [4]. In questo caso il quadro è analogo a quello degli isotiocianati a struttura completamente nota, con un valore notevolmente elevato per la ν_1 (860 cm^{-1}).

Anche il terzo complesso in Tabella IV con i gruppi SCN in posizione *cis* rientra bene nell'andamento generale senza indicare particolari variazioni a causa della diversa simmetria, caso d'altronde già riportato per la ν_3 in dipiridil-Pd(NCS)₂ [8].

In posizione singolare si trovano i tre complessi di Ag(I) con le fosfine. Per il complesso con cicloesilfosfina i dati cristallografici [9] fanno pensare ad una coordinazione triangolare piana con distanza Ag–Ag tale da escludere presenza di ponti; lo spettro denuncia assenza sopra i 750 cm^{-1} , della frequenza ν_1 che viene per il momento assegnata a circa 730 cm^{-1} . Per il complesso con isopropilfosfina è più facile l'assegnazione della ν_1 a 730 cm^{-1} , mentre per il complesso con *n*-propil-fosfina le sovrapposizioni di bande dovute al legando fosfinico rendono dubbie le assegnazioni.

Tale localizzazione della frequenza simmetrica ν_1 porta a supporre di trovarsi in presenza di composti a struttura tio.

Per quanto riguarda la frequenza ν_2 sulla base delle osservazioni già riferite, si può notare come essa risulti, per tutti i complessi, nella zona 460–480 cm^{-1} , posizione vicina a quella per lo ione ma di valore più elevato (20–30 cm^{-1}) rispetto ai tiocianati semplici corrispondenti.

Vogliamo richiamare, a conclusione, l'osservazione che la frequenza di allungamento CS è più tipica che la CN nei confronti della situazione dei legami del gruppo SCN; in particolare le variazioni di ν_1 seguono quelle del carattere di legame multiplo del legame CS mentre ciò non avviene, in genere, per ν_3 rispetto al legame CN. Uno studio accurato delle costanti di forza e dell'entità degli accoppiamenti in qualche composto semplice dell'SCN potrà portare una chiarificazione delle cause di questo fatto.

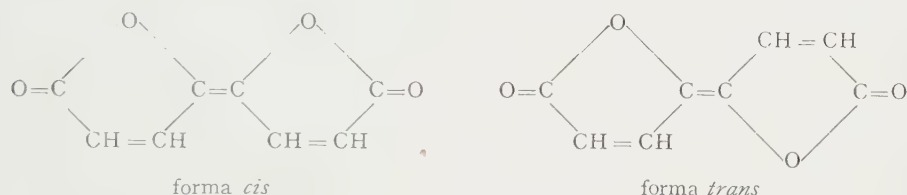
Allorché questa Nota era pronta per la presentazione all'Accademia ci è giunto l'ultimo fascicolo del « J. Am. Chem. Soc. » (dicembre 1959) e dell'« Acta Chem. Scand. » (n. 8, 1959) in cui sono riportati due lavori [10] sul comportamento ultra-rosso di tiocianati inorganici. Il materiale di indagine è però quasi totalmente diverso da quello del presente lavoro e porta nuovi elementi a sostegno delle nostre tesi per cui ci ripromettiamo una successiva discussione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. BASOLO, R. G. PEARSON, *Mechanism of inorganic Reactions*, New York, John Wiley 1958, p. 14.
- [2] Ved. Tabella II citazioni (b) e (c).
- [3] W. C. WAGGENER, J. A. MATTERN, G. H. CARTLEDGE, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 2958 (1959).
- [4] G. GIACOMETTI, A. TURCO, « J. Inorg. Nuclear. Chem. », in corso di stampa.
- [5] A. TURCO, V. SCATTURIN, G. GIACOMETTI, « Gazz. Chim. Ital. », 89, 2005, 2016 (1959).
- [6] A. TERENIN e al., « Zeit. fur Elektroch. », 62, 181 (1958); H. Y. COERVER, « J. Am. Chem. Soc. », 80, 3522 (1958); G. C. TURREL, J. E. GORDON, « J. Chem. Phys. », 30, 895 (1959).
- [7] G. S. ZDANOV, Z. V. ZVONKOVA, *Doklady Mezhd. Kongr. Teoret. i Priklad. Khim.*, XIII Kongr. Stockolm (1953) 175.
- [8] Ved. Tabella II citazione (b).
- [9] A. TURCO, C. PANATTONI, E. FRASSON, « Ric. Scient. », 29, 544 (1959).
- [10] P. O. KINELL, B. STRANDBERG, « Acta Chem. Scand. », 13, 1607 (1959); M. M. CHAMBERLAIN, J. C. BAILAR, « J. Am. Chem. Soc. », 81, 6412 (1959).

Chimica. — *Struttura cristallina dei 2-4-6 ottatrien-1 : 4, 5 : 8 diolidi; isomeri cis e trans* ^(*). Nota di GIUSEPPE ALLEGRA, presentata ^(**) dal Socio G. NATTA.

In collegamento coi lavori di G. Albanesi e M. Tovaglieri ⁽¹⁾, effettuati in questo Istituto, è stato intrapreso uno studio strutturale dettagliato delle due forme isomere, *cis* e *trans*, del 2-4-6 ottatrien-1 : 4, 5 : 8 diolide, aventi le seguenti forme strutturali:



PROPRIETÀ FISICHE DEI CRISTALLI.

La minore solubilità in adatti solventi (es. acido acetico, acetone) dell'isomero *cis*, consente la separazione dei due isomeri allo stato puro dalle miscele di sintesi ⁽¹⁾.

I cristalli di entrambe le forme si presentano incolori, di forma prismatica molto allungata ed appiattita, assai simili tra loro. Fragilissimi, tendono a sfaldarsi in lamelle allungate ed appiattite secondo le corrispondenti direzioni dei cristalli di partenza. Per entrambe le forme, la direzione di massimo sviluppo dei cristalli coincide con l'asse cristallografico *b*, mentre la direzione ortogonale alla precedente è parallela alla superficie di massimo sviluppo dei cristalli coincide con l'asse *c*.

La densità sperimentale è risultata essere per l'isomero *cis* 1,57 gr/cm³, e per il *trans* 1,55 gr/cm³. La valutazione, effettuata per via roentgenografica, del volume delle rispettive celle elementari, aveva preliminarmente consentito ⁽¹⁾ di determinare la formula chimica del composto, nota dalla analisi chimica la loro formula minima C₂H₄O₂, e quindi il numero di molecole contenute nelle celle elementari. La densità roentgenografica risulta così 1,581 gr/cm³ per l'isomero *cis* e 1,558 gr/cm³ per l'isomero *trans*.

Il punto di fusione dei cristalli della prima forma risulta essere di 259-260°C, e della seconda di 237-238°C ⁽²⁾.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) G. ALBANESI, M. TOVAGLIERI, *Reazioni tra idrocarburi acetilenici e ossido di carbonio catalizzate da carbonili di cobalto*. — Nota I. *Ottatriendiolidi*, «Chimica e Industria», 189 (1959).

ANALISI ROENTGENOGRAFICA E STRUTTURA DELLE DUE FORME ISOMERE
DELL'OTTATRIENDIOLIDE.

a) *La forma trans dell'ottatriendiolide.*

Il gruppo spaziale di questa forma, determinato sulla base delle estinzioni sistematiche dei riflessi con $h = l = 0$ e $k = 2n + 1$; e dei riflessi con $k = 0$, $l = 2n + 1$, è univocamente il monoclinio $P2_1/c$ ⁽²⁾. Le costanti della cella elementare sono risultate:

$$a = 9.54 \pm 0.04 \text{ \AA}, \quad b = 5.96 \pm 0.03 \text{ \AA}, \quad c = 6.95 \pm 0.03 \text{ \AA}, \quad \beta = 117^\circ 56', \quad N = 2.$$

Le due molecole presenti nella cella devono possedere un elemento di simmetria del gruppo spaziale che non comporti traslazione, cioè univocamente un centro di simmetria coincidente con un centro di simmetria cristallografico; esse debbono perciò evidentemente avere una struttura di tipo *trans* (vedi fig. 2).

Un esame preliminare dei riflessi della zona $(h \ 0 \ l)$ denotava una distribuzione di tutti i riflessi di preminente intensità sull'asse $(0 \ 0 \ l)$. Un ulteriore esame faceva rilevare che, in prima approssimazione, i fattori di struttura di tutte le serie di riflessi $(h \ 0 \ l)$ con h costante variavano con l'angolo 2θ in modo da essere tra loro proporzionali attraverso al prodotto del fattore di « scattering » dell'atomo di carbonio e di un opportuno fattore termico. Questo significava che in ogni serie i relativi fattori di struttura unitari ⁽³⁾ potevano considerarsi eguali in valore assoluto; si deduceva così che la struttura della molecola doveva essere planare, in pieno accordo con le considerazioni stereochimiche, essendo il suo piano di giacenza parallelo al piano ab . Gli atomi di ogni molecola hanno così, nella cella elementare, all'incirca la stessa coordinata z , cioè

$$z \simeq 0 \quad \text{e} \quad z \simeq \frac{1}{2}$$

rispettivamente per le molecole con centro di simmetria in $z = 0$ e in $z = 1/2$. Infatti il fattore di struttura unitario del generico riflesso $(h \ 0 \ l)$ nel gruppo spaziale $P2_1/c$ è dato dall'espressione:

$$U(h \ 0 \ l) = \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi(hx_j + lz_j) \quad (\text{per } l = 2n);$$

$$U(h \ 0 \ l) = 0 \quad (\text{per } l = 2n + 1);$$

e, prefissato h , il suo modulo è indipendente dal valore di l solo nel caso in cui:

$$z_j = 0; \quad \text{oppure } \pm \frac{1}{4}, \quad \text{oppure } \pm \frac{1}{2};$$

(2) *Intern. Tables for X-ray Cryst.*, The Intern. Union of Cryst., Birmingham (1952).

(3) H. LIPSON, W. COCHRAN, *The crystalline state*. - III. *The determination of crystal structures*, G. Bell & Sons, London (1953), p. 251.

d'altra parte, per $h = 0$ e $z_j = 0, \pm 1/4, \pm 1/2$, si ha:

$$|U(00l)| = \sum_1^N n_j = 1 \quad (l = 2n);$$

si spiega così la grande intensità dei riflessi $(00l)$, per i quali tutti gli atomi risultano in fase tra loro.

Una prima proiezione lineare di Fourier lungo l'asse a consentiva di valutare in prima approssimazione l'orientazione della molecola nel piano di giacenza ab (angolo φ di fig. 2). Si è così pervenuti alla sintesi di Fourier lungo l'asse c di questa struttura (vedi fig. 1), ora condotta già ad un buon stadio di raffinamento ($R = 0,182$ escludendo dal calcolo i riflessi non osservati); i valori dedotti a questo stadio delle coordinate frazionali degli atomi sono indicati in Tabella I.

TABELLA I.

Coordinate frazionali x e y degli atomi di C e O della semimolecola dell'ottatriendiolide, forma trans

(per la nomenclatura degli atomi vedi fig. 2).

	x	y
C_1	0,277	0,209
C_2	0,309	0,033
C_3	0,186	0,148
C_4	0,069	0,011
O_1	0,352	0,365
O_2	0,129	0,229

Il modo di impacchettamento delle molecole della forma *trans* nella proiezione ortogonale sul piano ab , è rappresentato in fig. 2.

I parametri strutturali della molecola, a questo punto dedotti, appaiono stereochimicamente razionali: si fa rilevare in particolare da tali dati il probabile accorciamento delle distanze di legame semplice C_1-C_2 e C_3-C_4 , mentre appaiono assumere i valori teorici le distanze di legame O_2-C_1 e O_2-C_4 . È in corso di elaborazione uno studio teorico nel quale si parte dalla considerazione del sistema di doppi legami coniugati costituito dalla successione atomica $O_1-C_1-C_2-C_3-C_4-C_4^I-C_3^I-C_2^I-C_1^I-O_1^I$ per effettuare un confronto dei gradi di doppio legame così dedotti con le corrispondenti distanze interatomiche sperimentali.

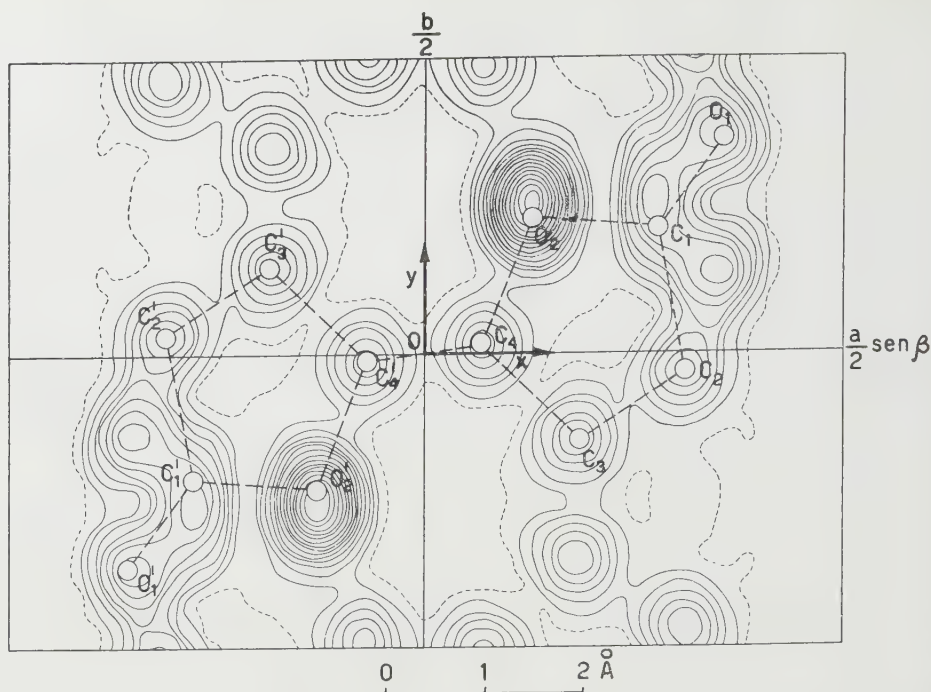


Fig. 1. - Proiezione di Fourier della densità elettronica ottenuta lungo l'asse c .
Forma *trans*.

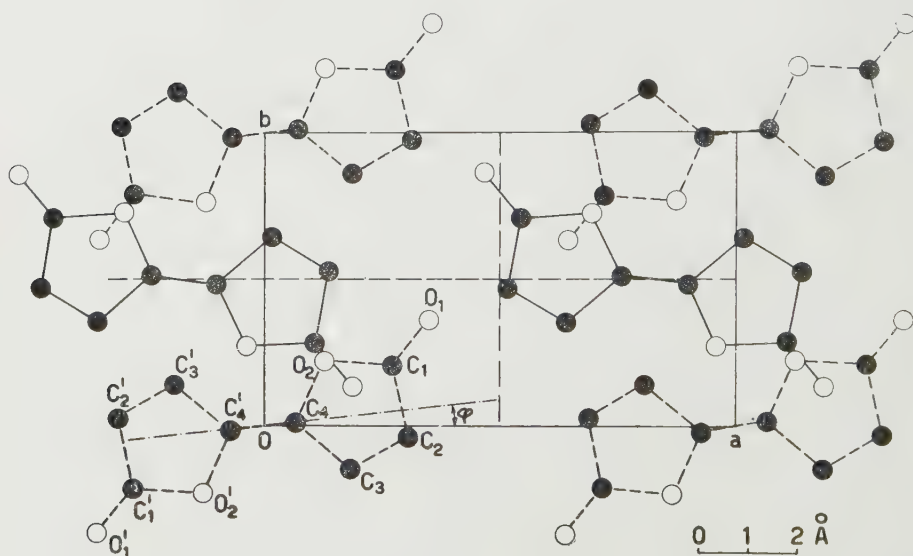


Fig. 2. - Rappresentazione della disposizione nella cella cristallina delle molecole della forma *trans*, proiettate ortogonalmente nel piano ab . A quota $z = 0$, le molecole con scheletro in linea tratteggiata; a $z = 1/2$ le molecole con scheletro in linea piena. I tondini anneriti rappresentano gli atomi di carbonio, i cerchi gli atomi di ossigeno.

b) *La forma cis dell'ottatriendiolide.*

Sulla base delle estinzioni sistematiche dei riflessi con $h + k = 2n + 1$ e con $k = 0, l = 2n + 1$ ⁽²⁾, la scelta del gruppo spaziale risulta confinata al gruppo monoclinico $C_4^s - Cc$ oppure al suo equivalente più simmetrico $C_{2h}^6 - C2/c$ ⁽⁴⁾; le dimensioni della cella sono le seguenti:

$$a = 19,55 \pm 0,07 \text{ \AA}; \quad b = 5,71 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad c = 7,27 \pm 0,03 \text{ \AA}; \quad \beta = 122^\circ, \quad N = 4.$$

TABELLA II.

Coordinate frazionali x degli atomi di C e O della semimolecola dell'ottatriendiolide, forma cis.

(Per la nomenclatura degli atomi vedi fig. 4).

	x
C ₁	0,142
C ₂	0,147
C ₃	0,081
C ₄	0,034
O ₁	0,185
O ₂	0,072

Dall'esame preliminare delle intensità dei riflessi della zona ($h\ 0\ l$), che presentano le stesse caratteristiche di regolarità osservate per la forma *trans*, si può anche in questo caso e con analoghi ragionamenti dedurre la planarità della molecola ed il suo parallelismo col piano ab . La scelta tra il gruppo spaziale $C2/c$ e il suo sottogruppo C_4^s è stata fatta nel modo seguente. La forma *cis* è caratterizzata dalla presenza di un asse binario nella molecola (asse $a\ a'$ di fig. 4); esso si conserverebbe nella cella cristallina solo se il gruppo spaziale fosse $C2/c$, risultando in tal caso parallelo all'asse b . Il fatto che la

(4) Nella seguente serie di lavori J. C. Sauer et al. indicano, oltre alle sintesi e alle proprietà delle due forme dell'ottatriendiolide, anche le dimensioni delle celle elementari cristalline ed i gruppi spaziali rispettivi. Il gruppo spaziale da essi indicato per la forma *cis* è il $C_{2h}^3 - I\ 2/m$.

J. C. SAUER, R. D. CRAMER, V. A. ENGELHARDT, T. A. FORD, H. E. HOLMQUIST, B. W. HOWK, *Bifurandione*. - I. *Preparation and Characterization*; H. E. HOLMQUIST, D. F. MARSH, J. C. SAUER, V. A. ENGELHARDT, *Bifurandione*. - II. *Hydrogenation*; H. E. HOLMQUIST, J. C. SAUER, V. A. ENGELHARDT, B. W. HOWK, *Bifurandione*. - III. *Addition and Ring-opening Reactions*; E. A. ABRAHAMSON, *Bifurandione*. - IV. *Polarographic Reduction*, « J. Am. Chem. Soc. », 14, 3677 e sgg. (1959).

molecola giace nel piano ab suggerisce direttamente questa ipotesi, che è stata confermata dal calcolo nel modo seguente. Data la giacitura della molecola, nel gruppo $C 2/c$ si debbono assegnare all'jesimo atomo della semimolecola le coordinate frazionali generali:

$$x_j, y_j, \frac{1}{4}$$

Si è quindi proceduto a determinare per tentativi, a partire da un modello stereochimicamente razionale, le coordinate frazionali x_j degli atomi ottenendo, per le coordinate indicate in Tabella II, il miglior accordo tra fattori di struttura ($h\ 0\ 0$) osservati e calcolati ($R = 6,5\%$ per tutte le riflessioni osservate dalla 200 alla 2000) (vedi Tabella III).

TABELLA III.

Confronto tra i fattori di struttura ($h\ 0\ 0$) osservati e calcolati per la forma cis dell'ottatriendiolide
($B = 1,90\ \text{\AA}^2$).

$h\ 0\ 0$	$F_{\text{calc.}}$	$F_{\text{oss.}}$
200	35	39
400	$\overline{65}$	65
600	9	10
800	$\overline{51}$	49
1000	$\overline{17}$	18
1200	14	12
1400	14	15
1600	$\overline{1}$	—
1800	$\overline{19}$	15
2000	$\overline{3}$	—

La proiezione lineare di Fourier effettuata sull'asse a (vedi fig. 3), ottenuta correggendo per il fattore termico i fattori di struttura osservati, mostra un buon grado di risoluzione dei vari atomi. Una indagine preliminare della proiezione ab effettuata con metodi Fourier⁽⁵⁾, ha condotto alla determinazione delle coordinate frazionali x e y dei vari atomi; il modello stereochi-

(5) Lavoro in corso di elaborazione.

mico della molecola che così si ottiene appare in accordo col modello della forma *trans*. Il modo di impacchettamento delle molecole è rappresentato in fig. 4, nella proiezione ortogonale sul piano *ab*.

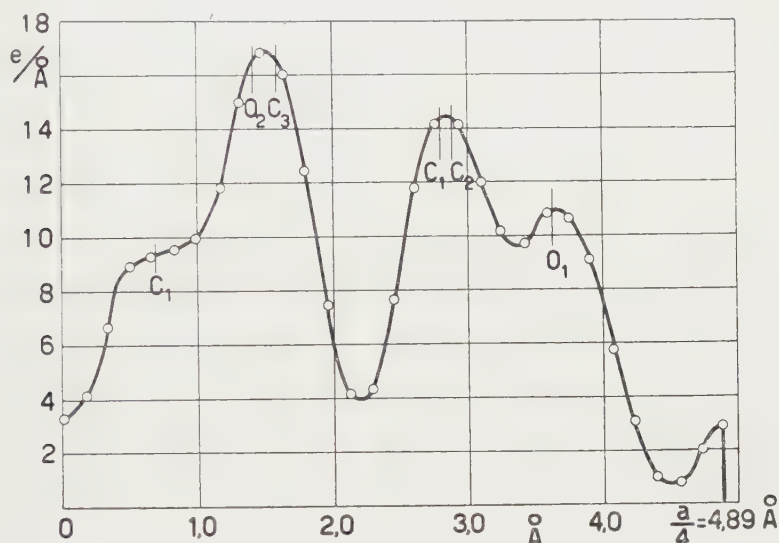


Fig. 3. - Proiezione lineare della densità elettronica della semimolecola dell'ottatriendioloide, forma *cis* (fattori di struttura osservati corretti per il fattore termico). Per la nomenclatura degli atomi vedi fig. 2.

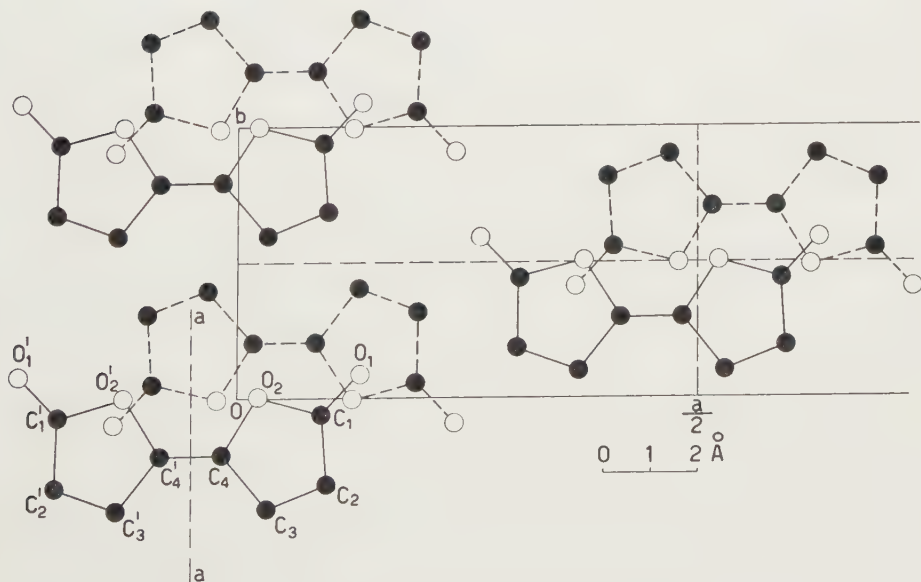


Fig. 4. - Rappresentazione della disposizione nella cella cristallina delle molecole della forma *cis*, proiettate ortogonalmente sul piano *ab*. Gli scheletri molecolari in linea tratteggiata rappresentano le molecole dello strato a $z = -1/4$, gli scheletri in linea piena le molecole dello strato a $z = 1/4$.

DISCUSSIONE DELL'IMPACCHETTAMENTO TRA LE MOLECOLE NELLE DUE FORME
DELL'OTTATRIENDIOLIDE.

In entrambe le modificazioni le molecole si presentano disposte in piani paralleli distanti tra loro $(3,08 \pm 0,025) \text{ \AA}$; si fa rilevare il notevole accorciamento di tale valore rispetto a quello dato per la grafite $(3,35 \text{ \AA})$ ⁽⁶⁾, dovuto al fatto che, non avendosi nelle due strutture dell'ottatriendiolide atomi di carbonio press'a poco sovrapposti, contatti di van der Waals tra detti atomi possono realizzarsi con minori distanze tra i piani di giacenza molecolari ⁽⁷⁾.

Si distinguerà anzitutto tra due tipi di contatti intermolecolari: contatti tra molecole appartenenti ad uno stesso strato, e tra molecole appartenenti a strati diversi.

Considerando ora il primo tipo di contatti (vedi fig. 5, nella quale per entrambe le forme sono state rappresentate solo le molecole appartenenti ad uno strato, col profilo esterno complessivo degli ingombri approssimativi di van der Waals), vediamo come nelle due forme le distanze interatomiche siano tutte eguali o superiori a quelle comunemente trovate, tranne eventualmente nella forma *trans* la distanza tra gli atomi O_2 e C_3^{II} (cui corrisponde una distanza $O-H$ di $2,50 \text{ \AA}$) e nella forma *cis* quelle tra gli atomi O_1 e C_2^{IV} e tra gli atomi O_2 e C_3^{III} (cui corrispondono distanze $O-H$ rispettivamente di $2,45$ e $2,20 \text{ \AA}$). Distanze anche inferiori tra atomi di ossigeno e atomi di idrogeno appartenenti a gruppi $(-CH=)$ sono state ritrovate nel caso dell'acido furoico ⁽⁸⁾ e nel caso dell'1:5 dicloroantachinone ⁽⁹⁾. Si ritiene assai ragionevole l'ipotesi fatta, nel caso dell'acido furoico, da Goodwin e Thomson ⁽⁸⁾, di una certa attrazione tra gli atomi di ossigeno e di carbonio corrispondenti, determinata da differenze nella distribuzione di carica elettrostatica nella molecola.

Dalla fig. 5 si può rilevare come gli ingombri molecolari di van der Waals delle due forme, visti nelle sezioni indicate, abbiano forma approssimativamente rettangolare, con lati all'incirca eguali tra loro e paralleli agli assi cristallografici a e b . Questo fatto spiega la grande analogia tra le dimensioni di detti assi nelle due forme, se si effettua il confronto tra l'asse $a/2$ della forma *cis* e l'asse a della *trans*, per tener conto della centratura della faccia $a b$ nella prima forma.

(6) R. W. G. WYCKOFF, *Cryst. Structures*, Section I, Intersc. Publishers, New York (1958).

(7) Agli atomi di carbonio compete un raggio di van der Waals ($r \simeq 1,7 \text{ \AA}$) maggiore che agli atomi di ossigeno ($r \simeq 1,4 \text{ \AA}$); si può pertanto in prima ipotesi supporre che agli effetti dell'impacchettamento siano decisivi i contatti tra gli atomi di carbonio.

(8) T. H. GOODWIN, C. M. THOMSON, *Crystal structures of Heterocyclic Compounds*. - I. *Furoic acid*, «Acta Cryst.», 7, 166 (1954).

(9) M. BAILEY, *The Crystal Structure of 1:5-Dichloroantraquinone*, «Acta Cryst.», II, 103 (1958).

Ancora più sensibili analogie tra le due forme si manifestano all'esame dei contatti tra molecole di strati adiacenti. In entrambe le forme, infatti (vedi fig. 2 e fig. 4) gli strati adiacenti di molecole presentano disposizione antiparallela, determinata dalla presenza in entrambi i gruppi spaziali di

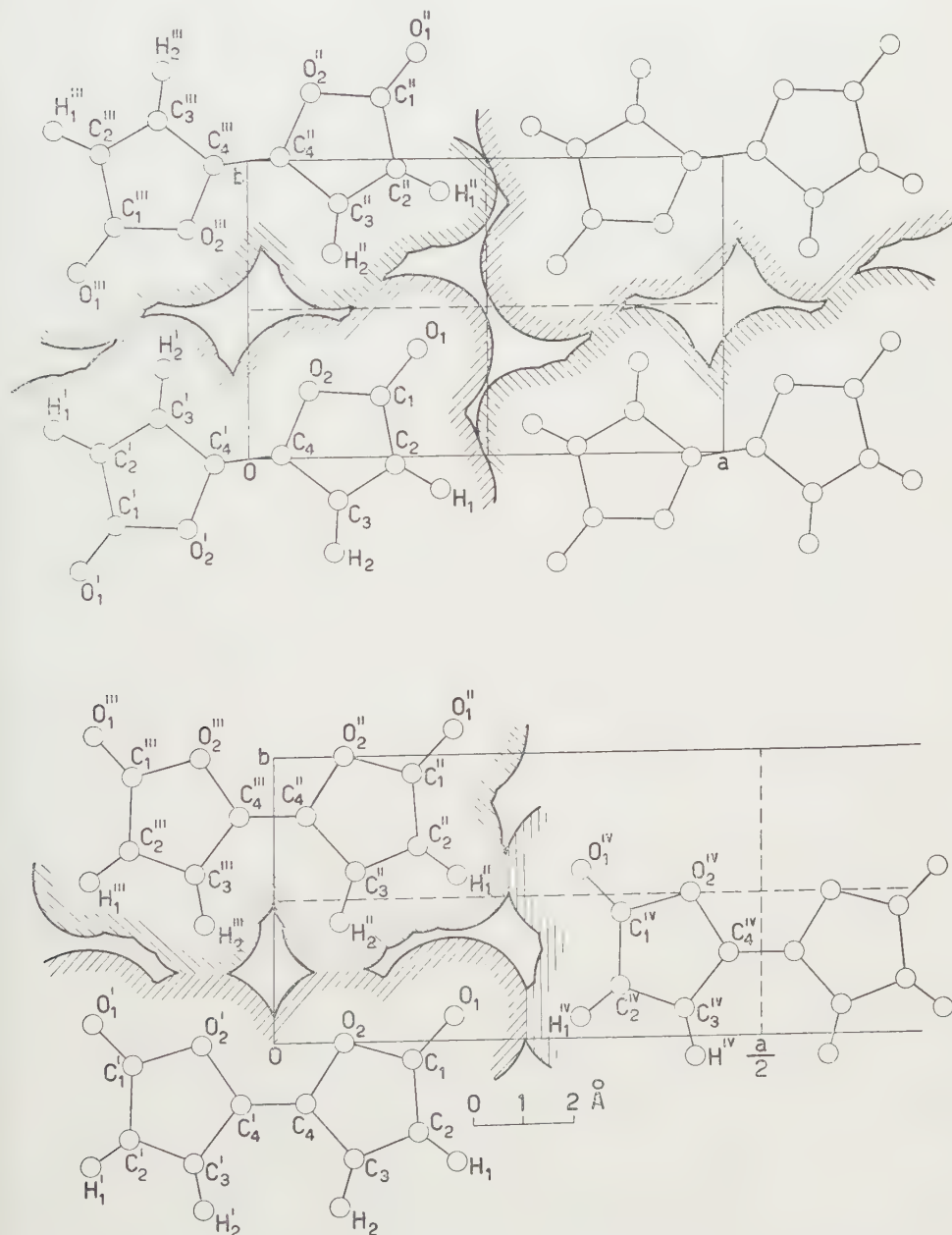


Fig. 5. — Rappresentazione della disposizione delle molecole della forma *trans* (in alto) e della forma *cis* (in basso) in uno strato, con relativa sezione piana degli ingombri complessivi di van der Waals.

un piano di simmetria con traslazione. La posizione relativa rispetto alle molecole di detto piano, e la direzione di traslazione, che è quella dell'asse cristallografico c , sono tali da far sì che in entrambe le forme le sequenze degli atomi di carbonio delle molecole di strati adiacenti tendano a intercalarsi fra loro, nella proiezione ortogonale sul piano ab (vedi figg. 2 e 4), così da portare le distanze tra i detti atomi a valori di almeno $3,50 \text{ \AA}$. Risultano in tal modo accettabili tutti i valori delle distanze C—O e O—O, mentre appare naturale che la misura $c/2 \sin \beta$ (distanza tra i due strati adiacenti di molecole) sia eguale in entrambi i casi ($3,08 \text{ \AA}$).

In tutte e due le forme, infine, gli atomi di ossigeno esterni ai gruppi pentatomici tendono a dirigersi verso il centro degli anelli pentatomici delle molecole di strati adiacenti; questo effetto è probabilmente dovuto ad azioni elettrostatiche del tipo dipolo-dipolo.

L'autore desidera esprimere un particolare ringraziamento al professor P. Corradini per la continua ed efficace assistenza prestata nell'elaborazione di questo lavoro. Intende pure ringraziare vivamente il prof. Natta da cui pure è stato costantemente guidato e consigliato.

Chimica. — *Film monomolecolari di tributilfosfato su soluzioni di nitrati*^(*). Nota di ENZO FERRONI e AUGUSTA FICALBI, presentata^(**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Com'è noto, il tributilfosfato è usato come agente di estrazione di numerosi composti e in particolare di nitrati metallici⁽¹⁾. Studi recenti hanno dimostrato l'esistenza di complessi definiti fra il tributilfosfato e certi nitrati inorganici. In particolare, secondo gli studi condotti da T. V. Healy e H. A. C. McKay⁽²⁾ sulla ripartizione dei sali fra tributilfosfato e acqua, esiste un numero preciso di molecole n di tributilfosfato coordinate nel complesso con il nitrato metallico. Ad esempio per HNO_3 $n = 1$, per LiNO_3 $n = 2$, per KNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $n = 3$.

Com'è noto, il tributilfosfato presenta un alto momento dipolare: $3,10 \pm 0,02$ Debye il cui maggior contributo è verosimilmente dato dal legame P—O. Ne consegue che tale gruppo, esplicando una attività di donatore, converge sull'ione metallico nella formazione del complesso verosimilmente esacoordinato.

Per quanto riguarda la ripartizione dell'acido nitrico fra acqua e tributilfosfato sembra accertato che per basse concentrazioni in acido nitrico, nella fase organica sia presente il complesso monoidrato; per medie concentrazioni il complesso sarebbe anidro mentre per più alte concentrazioni si avrebbe la formazione di nuovi idrati non ancora ben definiti⁽³⁾.

Per quanto riguarda i complessi con i nitrati metallici questi risultano anidri⁽²⁾.

Il meccanismo di estrazione è assai complesso. I fenomeni interfaseali sembrano giocare un ruolo assai importante anche se per ora non ben chiarito. Gli studi di H. T. Hahn⁽⁴⁾ hanno posto in evidenza l'esistenza di diversi stadi: 1° un impedimento interfaseale; 2° la formazione del complesso; 3° l'eliminazione di acqua; 4° la diffusione nella fase acquosa; 5° la diffusione nella fase organica. In particolare lo stadio 3° sembra dipendere dall'adsorbimento e dall'orientamento delle molecole del complesso all'interfase.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) D. F. PEPPARD, D. W. MASON, F. MAYER, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 3, 215 (1956); D. F. PEPPARD, J. P. FARIS, P. R. GRAY, G. W. MASON, « J. phys. Chem. », 57, 294 (1953); B. BERNSTROEM, J. RYDBERG, « Acta Chem. Scand. », 11, 1173 (1956); G. F. BEST, H. A. C. MCKAY, P. R. WOODGATE, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 4, 315 (1957); E. HESFORD, H. A. C. MCKAY, D. SCARGILL, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 4, 321 (1957).

(2) H. A. C. MCKAY, T. V. HEALY, « Rec. Trav. Chim. », 75, 730 (1956); T. V. HEALY, H. A. C. MCKAY, « Trans. Far. Soc. », 52, 633 (1956).

(3) K. ALCOCK, S. S. GRIMLEY, T. V. HEALY, J. KENNEDY, H. A. C. MCKAY, « Trans. Far. Soc. », 52, 39 (1956); D. G. TUCK, « J. Chem. Soc. », 2783 (1958).

(4) « J. Am. Chem. Soc. », 79, 4625 (1957).

Si è ritenuto opportuno contribuire alla conoscenza di questi fenomeni studiando il comportamento del tributilfosfato allo stato di film monomolecolare su acqua e su soluzioni di alcuni nitrati.

L'apparecchiatura e le modalità di operazione sono state ampiamente e ripetutamente descritte in precedenti Note ⁽⁵⁾. La formazione del film monomolecolare condensato è accusata dalla diminuzione dell'ampiezza di un'onda stazionaria provocata da un adatto vibratore oscillante ad una frequenza prescelta.

Le esperienze sono state condotte a $18 \pm 0,5^\circ \text{C}$.

a) *Film di tributilfosfato su acqua bidistillata.*

Operando per compressione del film di tributilfosfato espanso su acqua bidistillata, le nostre esperienze ci suggeriscono che l'area per molecola competente al tributilfosfato in film monomolecolare condensato risulta di circa 70 \AA^2 .

La struttura del tributilfosfato e in particolare l'idrofilia del gruppo P—O, definiscono univocamente l'orientamento della molecola nel film. Il gruppo P—O risulta normale alla superficie dell'acqua e costituisce « l'ancoraggio » della molecola sul supporto ⁽⁶⁾.

Tenuto conto di tale orientamento e dei dati strutturali noti per le catene alchiliche, l'area della sezione della molecola del tributilfosfato così disposta risulta di $69,7 \text{ \AA}^2$.

b) *Film di tributilfosfato su soluzioni di nitrati di K, Cu, Ca e Sr.*

La soluzione benzenica di tributilfosfato è stata espansa sulle soluzioni di nitrati metallici formanti con il tributilfosfato complessi in rapporto 1 : 3.

Sempre operando per compressione del film dopo un tempo costante (30') dall'istante dello spandimento, l'area per molecola competente al tributilfosfato nel film monomolecolare condensato risulta di 78 \AA^2 quando il supporto sia una soluzione di KNO_3 o di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e di circa 76 \AA^2 per una soluzione di $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, *indipendentemente* dal valore delle concentrazioni delle soluzioni nell'intervallo $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

L'aumento del valore dell'area per molecola, relativo al tributilfosfato, sta a dimostrare come in effetti il nitrato metallico diffonda nel film e partecipi alla formazione di un complesso.

L'orientamento della molecola del tributilfosfato rimane verosimilmente immutata e pertanto l'incremento dell'area è da attribuirsi al contributo del sale metallico nel film.

(5) E. FERRONI, J. DANTI, « Lo Sperimentale », 4, 27 (1953); E. FERRONI, « Ann. Chim. », 46, 1064 (1956); « J. Inorg. Nucl. Chem. », 8, 458 (1958); E. FERRONI, A. FICALBI, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 25, 495 (1958).

(6) H. E. RIES, « J. Am. Chem. Soc. », 60, 3087 (1938); H. E. RIES, H. D. COCK, « J. Coll. Sci. », 9, 535 (1954).

È interessante notare che l'incremento dell'area per molecola risulta, come si è detto, *indipendente* dalla concentrazione della soluzione del nitrato metallico usufuita come liquido di supporto. Ciò conferma l'esistenza di un complesso definito.

È altresì significativo sottolineare che il valore dell'area risulta pressoché identico ($76-78 \text{ A}^2$) per quei nitrati metallici che partecipano con il tributilfosfato alla formazione di un complesso nello stesso rapporto molare (1 : 3).

c) *Film di tributilfosfato su soluzioni di LiNO_3 .*

La soluzione benzenica di tributilfosfato è stata sparsa su soluzioni di diversa concentrazione ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) di LiNO_3 con il quale il tributilfosfato forma complessi nel rapporto 1 : 2.

Sempre operando nelle stesse condizioni sperimentali e con le stesse modalità prima descritte, le nostre esperienze ci suggeriscono che l'area per molecola competente al tributilfosfato, in film monomolecolare condensato, risulta di circa 83 A^2 , *indipendentemente* dalla concentrazione della soluzione del sale, nell'intervallo sopra detto.

La riproducibilità delle esperienze e l'*indipendenza* dimostrata dalla molarità della soluzione di LiNO_3 , confermano, per le considerazioni fatte, che in effetti il LiNO_3 diffonde nel film e forma con il tributilfosfato un complesso definito.

Si fa notare che l'incremento dell'area (circa 13 A^2) è assai maggiore di quello riscontrato con gli altri nitrati metallici, d'altra parte in questo caso, il LiNO_3 partecipa alla formazione del complesso con un contributo molare maggiore 1 : 2.

d) *Film di tributilfosfato su soluzioni di HNO_3 .*

A differenza dei casi prima descritti, le esperienze condotte su soluzioni di HNO_3 hanno dimostrato che l'area per molecola competente al tributilfosfato risulta *dipendente* dall'attività delle soluzioni acide. Ciò è in pieno accordo con quanto noto e in particolare con il fatto che il complesso Tributilfosfato-Acido nitrico 1 : 1 risulta idrato e le molecole di acqua di idratazione variano al variare della attività dell'acido.

Operando su soluzioni di HNO_3 10^{-3} M , il film monomolecolare risulta condensato quando al tributilfosfato compete un'area per molecola di circa 102 A^2 .

Come si vede l'incremento dell'area per molecola è assai maggiore di quelli precedentemente riscontrati e d'altra parte l' HNO_3 partecipa con un contributo molare maggiore (1 : 1) alla formazione del complesso con il tributilfosfato. Si deve però tener presente, in questo caso, che anche molecole di acqua partecipano alla formazione del complesso e quindi al valore dell'area molecolare.

Le esperienze condotte su film monomolecolari di tributilfosfato su acqua bidistillata e su soluzioni di alcuni nitrati metallici dimostrano un incremento definito del valore dell'area per molecola competente al tributilfosfato nel film monomolecolare condensato.

Tale incremento risulta pressoché costante nel caso che le soluzioni di supporto siano soluzioni di nitrati formanti con il tributilfosfato complessi nello stesso rapporto molare.

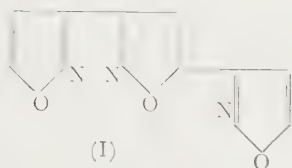
Tale incremento risulta più grande quanto maggiore è il contributo molare del sale metallico nella formazione del complesso.

Ciò sta a dimostrare la formazione di complessi definiti tra tributilfosfato e nitrati metallici in film monomolecolari.

Sono in corso esperienze su film di tributilfosfato su soluzioni di nitrati di alcuni lantanidi e attinidi.

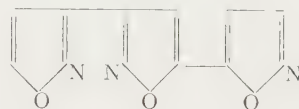
Chimica organica. — *Poliisossazoli*^(*) Nota di ALDO RICCA e GIORGIO GAUDIANO, presentata^(**) dal Socio ADOLFO QUILICO.

In una nostra precedente Nota⁽¹⁾ abbiamo riportato le sintesi di alcuni poliisossazoli lineari (I, II, III, IV), ottenuti per azione dei cloruri degli acidi idrossammici sui magnesiaci acetilenici, ai quali corrispondono le seguenti formule:



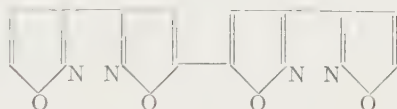
(I)

3, 3^I-5^I, 3^{II}-triisossazolo



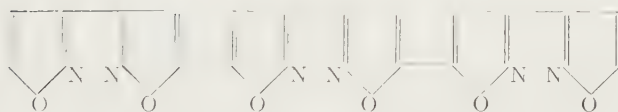
(II)

3, 3^I-5^I, 5^{II}-triisossazolo



(III)

3, 3^I-5^I, 5^{II}-3^{II}, 3^{III}-tetraisossazolo



(IV)

3, 3^I-5^I, 5^{II}-3^{II}, 3^{III}-5^{III}, 5^{IV}-3^{IV}, 3^V-esaisossazolo

Estendendo le reazioni fra cloruri idrossammici e magnesiaci acetilenici ad altri derivati dell'isossazolo, abbiamo sintetizzato due nuovi poliisossazoli di inequivocabile struttura contenenti cinque e sette nuclei isossazolici.

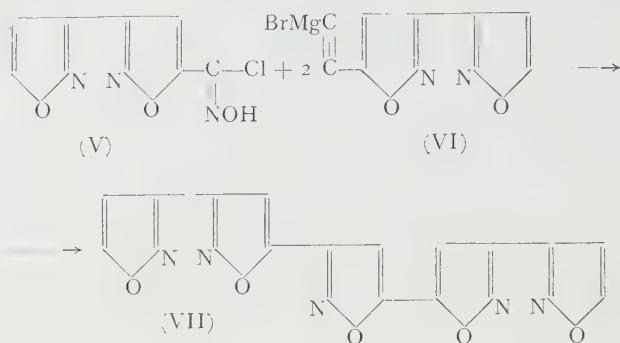
Il 3, 3'-5', 3''-5'', 5'''-3''', 3^{IV}-pentaissossazolo (VII) è stato preparato facendo reagire su un eccesso di magnesiacio del 5-etinil-3, 3'-diisossazolo (VI)

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano, Centro di Chimica Industriale del C.N.R.

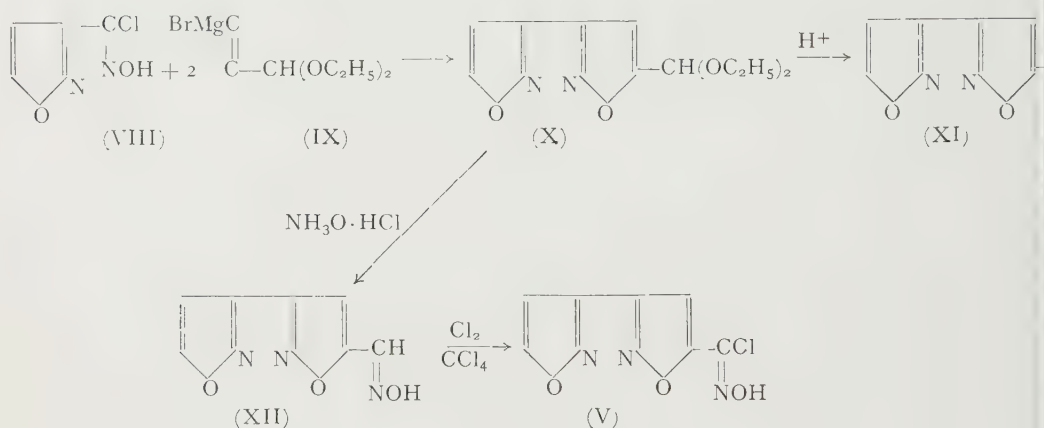
(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) G. GAUDIANO, A. QUILICO e A. RICCA, «Tetrahedron», 7, 24 (1959).

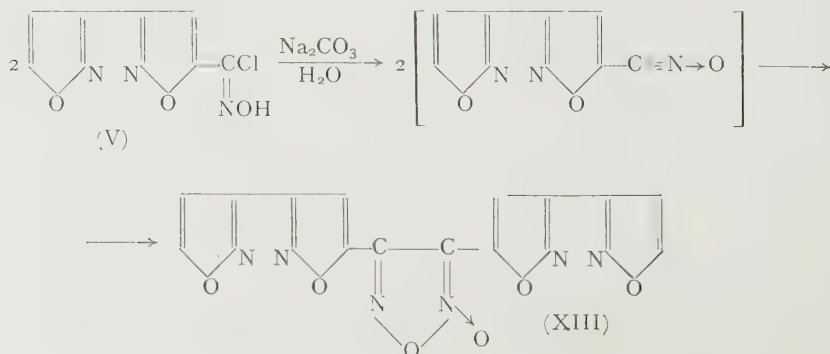
la cloroossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo (V) con una resa del 31,5% sulla cloroossima di partenza:



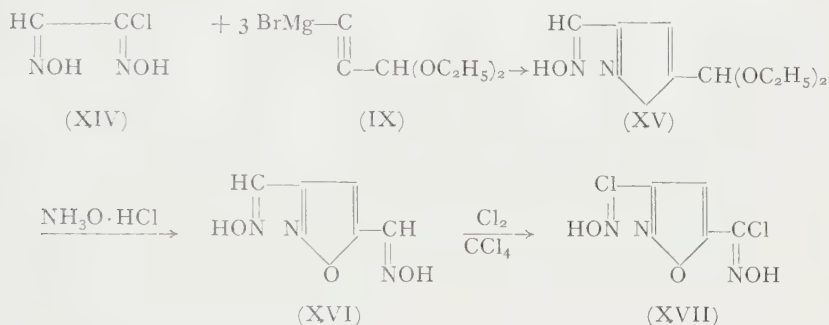
La cloroossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo (V), già da noi sintetizzata e descritta in una Nota precedente⁽¹⁾, è stata ottenuta per altra via secondo il seguente schema:



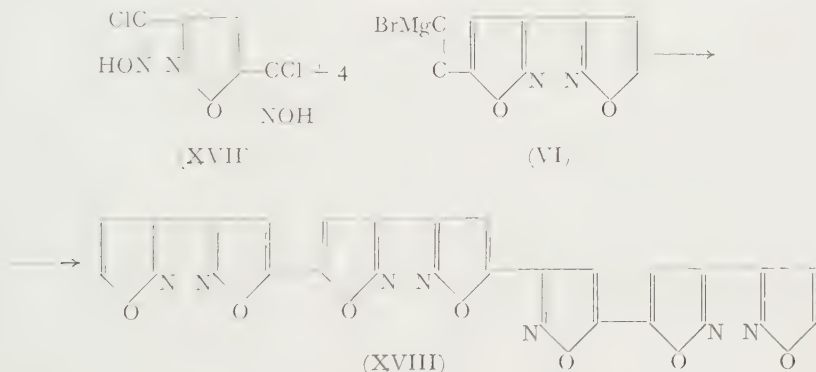
Per azione di Na_2CO_3 acquoso a freddo sulla cloroossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo (V) è stato ottenuto il (5-diisossazolil)-furossano (XIII) a p. f. 222° :



Fra i diversi schemi teoricamente prevedibili per la preparazione di uno degli eptaisossazoli possibili, abbiamo preferito quello che si basa sull'impiego della dicloroossima del 3, 5-diformilisossazolo (XVII) che è stata sintetizzata come segue:



Facendo reagire la dicloroossima del 3, 5-diformilisossazolo (XVII) con un eccesso di magnesio del 5-etinil 3, 3'-diisossazolo (VI) è stato ottenuto il 3, 3'-5', 5''-3'', 3'''-5''', 3^{IV}-5^{IV}, 5^V-3^V, 3^{VI}-eptaisossazolo con una resa del 62 % sulla cloroossima di partenza:



Questi due nuovi poliisossazoli, come quelli precedentemente preparati, sublimano nel vuoto senza decomporsi, presentano valori elevati nei punti di fusione (Tabella I) e non sono fluorescenti alla luce di Wood.

TABELLA I.

Composto	p.f.	Spettri U.V. in diossano	
		λ max., m μ	log ϵ
3, 3'-5', 3''-5'', 5'''-3'''-3 ^{IV} -pentaissossazolo	275°	265	4,31
3, 3'-5', 5''-3'', 3'''-5''', 3 ^{IV} -5 ^{IV} , 5 ^V -3 ^V , 3 ^{VI} -eptaisossazolo	245°	268	4,53

Gli spettri U.V. dei due nuovi poliisossazoli sono riportati in fig. 1:

Le curve presentano un λ_{\max} rispettivamente a 265 m μ per il pentaissossazolo ed a 268 m μ per l'eptaissossazolo, con un andamento giustificabile data la possibilità di interazione fra i diversi nuclei isossazolici in una molecola lineare asimmetrica, in accordo con quelle ottenute per gli altri poliisossazoli.

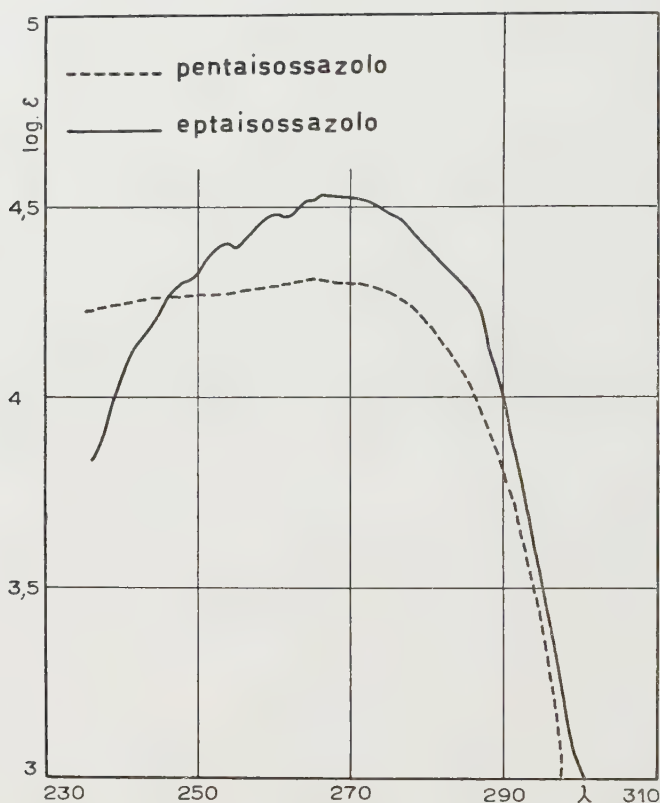


Fig. 1.

Gli spettri I. R., riportati in fig. 2, presentano bande caratteristiche a 3,2-6,5-9,0 μ , già riscontrate costantemente negli spettri del tri-, tetra- ed esa-isossazolo.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione della 3-isossazolcloroformossima sul magnesiaco del dietilacetale della aldeide propargilica: dietilacetale de 5-formil-3, 3'-diisossazolo (X).

Al bromuro di etilmagnesio, preparato da g 3,4 di Mg e g 15,1 di C_2H_5Br in cm³ 75 di tetraidrofurano, si aggiunge a freddo, in 30 minuti, una soluzione di g 17,5 di acetale in cm³ 75 di tetraidrofurano. La massa di reazione si riscalda a ricadere con bagno ad acqua per 40 minuti, mantenendo in agitazione. Si raffredda ed aggiunge una soluzione di g 10 di cloroossima in

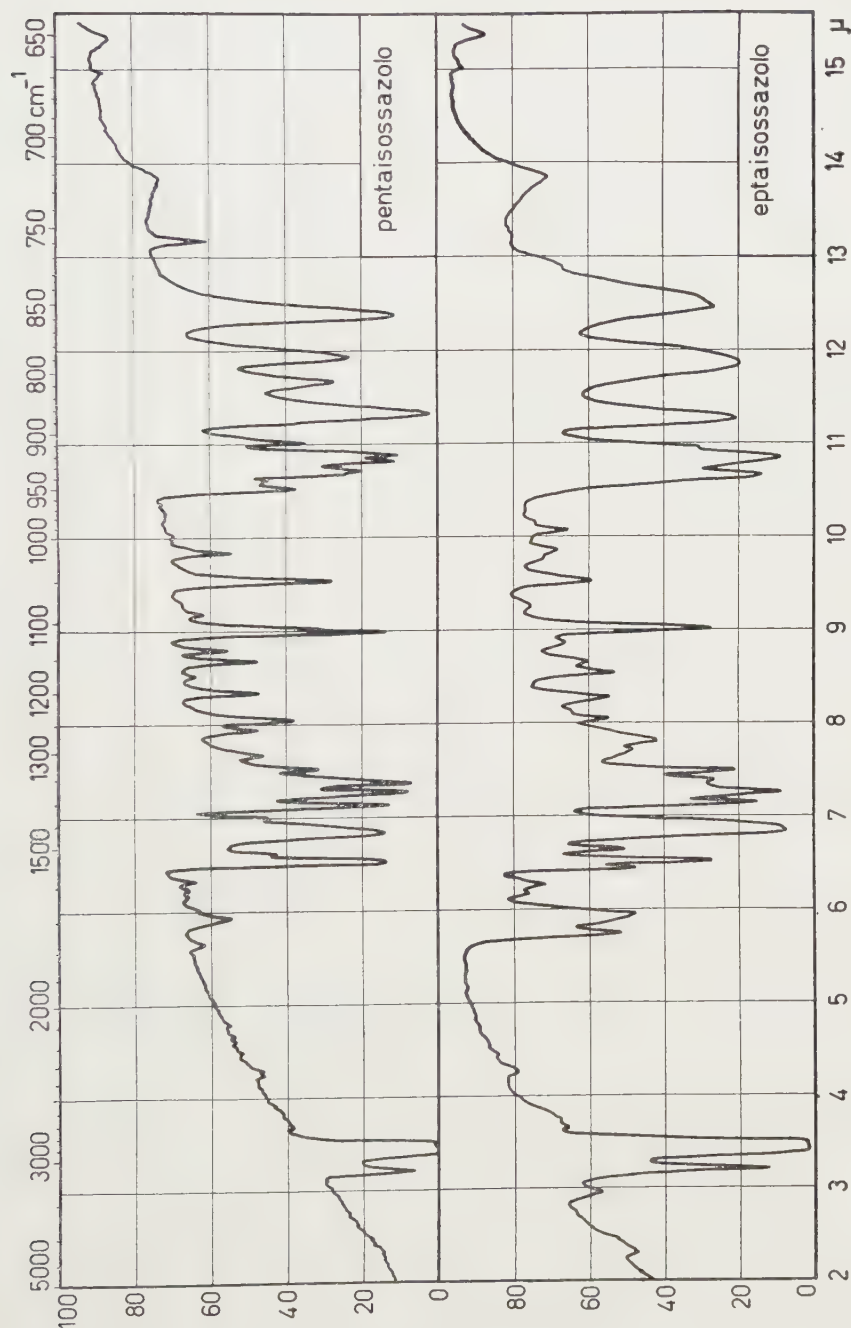


Fig. 2.

cm³ 50 di tetraidrofurano, notando scurimento della massa di reazione. Dopo una notte a riposo, a temperatura ambiente, si decompone in presenza di acetato ammonico e si estrae con etere. Gli estratti, riuniti e seccati su K₂CO₃, per eliminazione del solvente lasciano un residuo che distillato dà g 7,8 di dietilacetale del 5-formil-3, 3'-diisossazolo che passa a 130-132° ad 1 mm/Hg. Resa 48 %. Analisi:

	trov. %	:	N	11,62
per C ₁₁ H ₁₄ O ₄ N ₂	calc.	:		11,76

Idrolisi acida del dietilacetale del 5-formil-3, 3'-diisossazolo: 5-formil-3, 3'-diisossazolo (XI).

Si aggiungono cm³ 1,5 di HCl concentrato ad una soluzione di g 1 di dietilacetale in etanolo acquoso e si riscalda a ricadere per un'ora e mezza. Dopo raffreddamento si estrae con etere ottenendo così g 0,7 di aldeide. Resa praticamente teorica. Cristallizza da esano in aghi che fondono a 112-114°. Analisi:

	trov. %	:	N	17,30
per C ₇ H ₄ O ₃ N ₂	calc.	:		17,07

Il 2,4-dinitrofenilidrazone ottenuto per trattamento con una soluzione etil-solforica di 2,4-dinitrofenilidrazina, cristallizza da acido acetico diluito come polvere micro cristallina arancione, e fonde a 246-247°. Analisi:

	trov. %	:	N	24,25
per C ₁₃ H ₆ O ₆ N ₆	calc.	:		24,42

Azione del cloridrato di idrossilammmina sul dietilacetale del 5-formil-3, 3'-diisossazolo: ossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo (XII).

Si aggiunge una soluzione idroalcoolica di g 5,0 di NH₃O·HCl a g 14,6 di acetale. Per riscaldamento l'acetale si scioglie completamente e, dopo 7 minuti all'ebollizione, precipita l'ossima. Il prodotto, raccolto e seccato, pesa g 9,7 e fonde a 186-187° anche in miscela con l'ossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo di altra provenienza. Resa 88 %.

La cloroossima corrispondente è stata preparata, come già noto, per azione del Cl₂ a freddo sulla ossima in sospensione in CCl₄.

Azione dei carbonati alcalini sulla cloroossima del 5-formil-3, 3'-diisossazolo: di (5-diisossazolil)-furossano (XIII).

A cm³ 20 di una soluzione concentrata di Na₂CO₃ si aggiungono g 0,6 di cloroossima e si lascia una notte a temperatura ambiente. Il solido, colorato in giallo, viene raccolto e cristallizzato da etanolo con carbone decolorante: si ottengono g 0,15.

Ricristallizzato da etanolo si presenta in scaglie bianche che fondono a 222°. Analisi:

	trov. %	:	N	24,41
per $C_{14}H_6N_6O_6$	calc.	:		23,73

Azione della cloroossima del 5-formil-3,3'-diisossazolo sul magnesiaco del 5-etinil-3,3'-diisossazolo: 3,3'-5',3''-5'',5'''-3''',3^{IV}-pentaissossazolo (VII).

Ad una soluzione tetraidrofuranica di bromuro di etilmagnesio ottenuto da g 0,24 di Mg si aggiunge, agitando e raffreddando con acqua e ghiaccio, una soluzione di g 1,5 (2 moli per mole di cloroossima) di 5-etinil-3,3'-diisossazolo in cm³ 20 di tetraidrofurano. La formazione del magnesiaco si completa lasciando la massa in agitazione a freddo per tre ore, indi si aggiunge una soluzione di g 1 di cloroossima sciolti in cm³ 10 di tetraidrofurano. Dopo una notte a temperatura ambiente si decompone con acqua, ghiaccio ed HCl e si raccoglie alla pompa il pentaissossazolo che, lavato con acqua ed etanolo, pesa g 0,5. Resa 31,5 % sulla cloroossima. Per sublimazione a 200° e 0,1 mm Hg si ottiene un solido bianco che fonde a 275°. Analisi:

	trov. %	:	N	20,67
per $C_{15}H_7N_5O_5$	calc.	:		20,77

Azione della monoclorogliossima sul magnesiaco dell'acetale della propiolaldeide: dietilacetale del 3-formossimo-5-formilisossazolo (XV).

Ad una soluzione tetraidrofuranica di bromuro di etilmagnesio ottenuto da g 4,35 di Mg si aggiunge, raffreddando ed agitando, una soluzione di g 23 di acetale della propiolaldeide in cm³ 100 di tetraidrofurano nel tempo di 20 minuti. Terminata l'aggiunta si mantiene la massa a 40-50° per due ore e mezza, indi, previo raffreddamento, si fa gocciolare in 15 minuti una soluzione tetraidrofuranica di g 7,4 di monoclorogliossima in cm³ 70 di solvente. Si decompone, dopo una notte a temperatura ambiente, con acqua, ghiaccio ed acetato ammonico e si estrae con etere. Gli estratti eterei, seccati su K₂CO₃ e concentrati, lasciano un residuo solido misto ad olio dal quale si separa per filtrazione. Si ottengono g 6 di dietilacetale del 3-formossimo-5-formilisossazolo. Resa 50 %.

Cristallizza da esano in soffici aghi lucenti che puri fondono a 97-99°. Analisi:

	trov. %	:	N	13,03
per $C_9H_{14}O_4N_2$	calc.	:		13,08

Azione del cloridrato di idrossilammina sul dietilacetale del 3-formossimo-5-formilisossazolo: diossima del 3,5-diformilisossazolo (XVI).

Ad una soluzione di g 9 di NH₃O·HCl in etanolo acquoso si aggiungono g 3,8 di dietilacetale. Dopo aver riscaldato a ricadere per 30 minuti si concentra: precipitano g 2,6 di diossima del 3,5-diformilisossazolo. Resa 85 %.

Cristallizza da acqua, con una molecola di solvente di cristallizzazione, in finissimi aghi sericei che fondono a 178-180°. Analisi:

	trov. %	:	N	24,37
per $C_5H_7O_4N_3$	calc.	:		24,27

Per sublimazione a 150° con pompa meccanica si ottiene anidro, p. f. 178-180°. Analisi:

	trov. %	:	N	27,16
per $C_5H_5O_3N_3$	calc.	:		27,09

Azione del cloro sulla diossima del 3,5-diformilisossazolo: dicloroossima del 3,5-diformilisossazolo (XVII).

Attraverso una soluzione di g 2,4 dalla diossima del 3,5-diformilisossazolo in cm^3 30 di CCl_4 anidro, si fa passare una lenta corrente di Cl_2 per 10 minuti, raffreddando con ghiaccio ed agitando di tanto in tanto. Dopo una notte a temperatura ambiente si raccolgono, per filtrazione, g 2,9 della corrispondente dicloroossima. Resa 77%.

Cristallizza da benzene in aghi e per riscaldamento in tubicino si decompone a 188°. Analisi:

	trov. %	:	N	18,58
per $C_5H_3Cl_2N_3O_3$	calc.	:		18,75

Azione della dicloroossima del 3,5-diformilisossazolo sul magnesiaco del 5-etinil-3,3'-diisossanzolo: 3,3'-5',5''-3'',3'''-5''',3^{IV}-5^{IV},5^V-3^V,3^{VI}-eptaisossazolo (XVIII).

Preparato il magnesiaco del 5-etinil-3,3'-diisossazolo, come è stato precedentemente descritto, da g 5,7 di prodotto acetilenico (4 moli per mole di cloroossima), si aggiunge, raffreddando e agitando, una soluzione di g 2 di dicloroossima del 3,5-diformilisossazolo in cm^3 20 di tetraidrofurano in 10 minuti. Si lascia la massa di reazione in agitazione per qualche ora quindi, dopo una notte a temperatura ambiente, si decompone in ghiaccio ed HCl. Per filtrazione si raccoglie l'eptaisossazolo che, dopo ripetuti lavaggi con etanolo a caldo, pesa g 2,6. Resa 62%.

Si purifica per sublimazione a 200° e 0,1 mm Hg. Puro fonde a 245°. Analisi:

	trov. %	:	N	20,61
per $C_{21}H_9O_7N_7$	calc.	:		20,85

Elettrochimica. — *Comportamento elettrodico di monocristalli di bismuto.* Nota di GUIDO POLI, BRUNA RIVOLTA e AURELIO LA VECCHIA presentata ^(*) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

Le ricerche sistematiche, svolte in questo laboratorio, sull'influenza dell'orientamento cristallografico della superficie attiva di elettrodi monocristallini, sulla sovratensione dei processi di scambio ionico metallo/soluzione di un suo sale, sono state estese al bismuto.

Rimandiamo a pubblicazioni precedenti per quanto riguarda la tecnica di preparazione dei monocristalli ⁽¹⁾, la cella e i dispositivi di misura ⁽²⁾, limitandoci a ricordare che la misura delle sovratensioni è stata effettuata, come di consueto, mediante registrazione fotografica delle curve tensione-tempo, ottenute con impulsi di corrente continua rettangolare di durata inferiore al secondo, in chiusura e in apertura del circuito polarizzante, all'oscillografo a raggi catodici (Tektronix 532). La depurazione galvanica delle soluzioni ⁽³⁾ è stata realizzata nelle seguenti condizioni: superficie catodica iniziale 0,05 cm² per cm³ di soluzione; corrente circolante circa 15 mA per cm³ di soluzione, per 24 ore.

Le esperienze sono state effettuate a 25°C con soluzioni aventi le composizioni:



Le superficie elettrodiche sperimentate erano orientate secondo i piani cristallografici: (111), ($\bar{1}10$) e (100). Prima di essere impiegate per le misure venivano sottoposte a politura anodica in soluzione satura di KI, contenente 20 cm³ di acido cloridrico concentrato per litro; tensione di cella 6 V. Interrompendo la corrente ogni 2'', il velo bruno, formatosi sulla superficie, si discioglieva nella soluzione. Gli elettrodi venivano quindi lavati ripetutamente con una soluzione del medesimo acido delle soluzioni di misura, poi con acqua bidistillata, ed infine asciugati in corrente di azoto.

Le figg. 1, 2 e 3 mostrano le leggi di dipendenza dei valori quasi-stazionari della sovratensione dalla densità di corrente.

I principali risultati delle esperienze descritte si possono riassumere come segue.

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) R. PIONTELLI, U. BERTOCCI, L. BICELLI, G. POLI, B. RIVOLTA, G. STERNHEIM e C. TAMPLENIZZA, « Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett. », 91, 347 (1957).

(2) R. PIONTELLI, G. SERRAVALLE e G. POLI, questi « Rendiconti », VIII, 25, 431 (1958).

(3) R. PIONTELLI e G. POLI, « Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett. » (A) 92, 601 (1958).

Le sovratensioni anodiche e catodiche sono:

1° in tutte le condizioni studiate decrescenti (in valore assoluto) nell'ordine: $(111) \gg (100) > (\bar{1}\bar{1}0)$;

2° in soluzione cloridrica notevolmente inferiori a quelle in soluzione perclorica.

Difficilmente si riescono ad ottenere valori quasi stazionari per la sovratensione anodica in soluzione perclorica mediante brevi impulsi di corrente, in modo particolare per il piano (111) e alle alte densità di corrente. Pola-

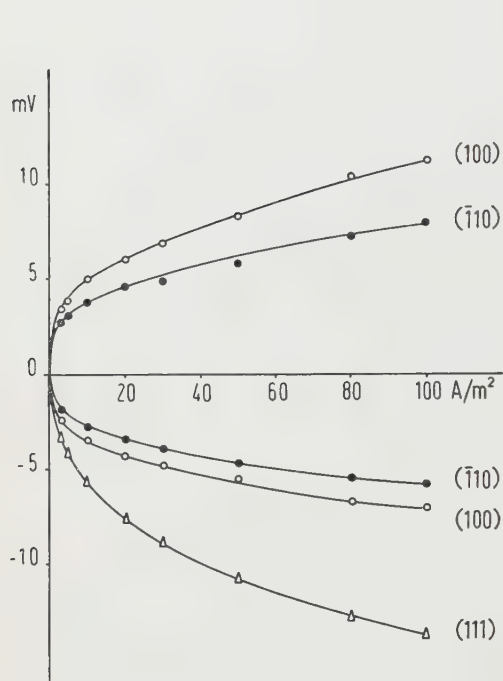


Fig. 1. - Curve sovratensione-densità di corrente per gli elettrodi Bi/BiCl_3 0,5 M + HCl 2 M a diverso orientamento cristallografico.

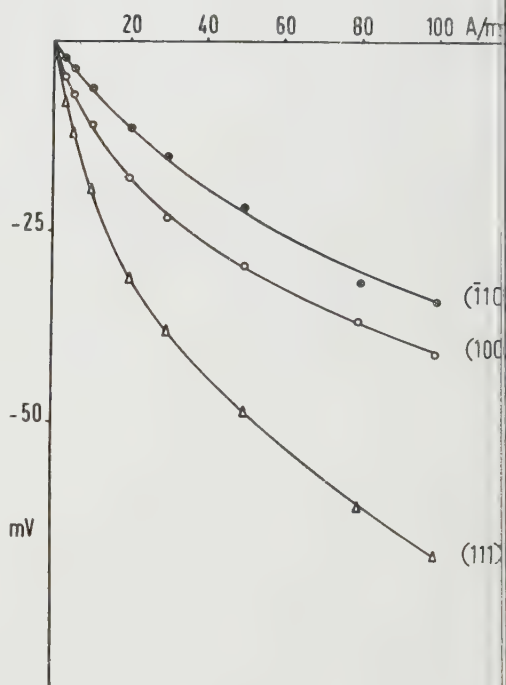


Fig. 2. - Curve sovratensione catodica-densità di corrente per gli elettrodi $\text{Bi}/\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ 0,5 M + HClO_4 a diverso orientamento cristallografico.

rizzando anodicamente l'elettrodo, a densità di corrente costante, la tensione di questo aumenta dapprima lentamente in modo continuo, per subire poi un aumento brusco e raggiungere solo allora un valore praticamente costante. L'anodo presenta, cioè, in queste condizioni uno stato di passivazione, che non scompare lasciando l'elettrodo a riposo nella soluzione. Questo fenomeno si presenta: in bagno perclorico per tutti gli orientamenti della superficie elettrodica, in bagno cloridrico soltanto per l' (111) . I valori delle sovratensioni anodiche, riportati in funzione della densità di corrente nel diagramma della fig. 3, sono stati determinati dopo avere previamente polarizzato l'elettrodo in istudio alla densità di corrente di 100 A/m^2 per qualche minuto, e mediante brevi impulsi alle densità successive in senso

decescente. Si può ripristinare lo stato « attivo » dell'elettrodo invertendo il senso di circolazione della corrente. In queste condizioni, mediante impulsi di corrente molto brevi, si possono misurare valori delle sovratensioni anodiche dello stesso ordine di quelli delle corrispondenti sovratensioni catodiche; per elettrodi di bismuto « attivi » le sovratensioni anodiche e catodiche sono, quindi, tendenzialmente simmetriche.

Le sovratensioni catodiche determinate su depositi, ottenuti sulle superficie monocristalline nella cella stessa di misura, alla densità di corrente

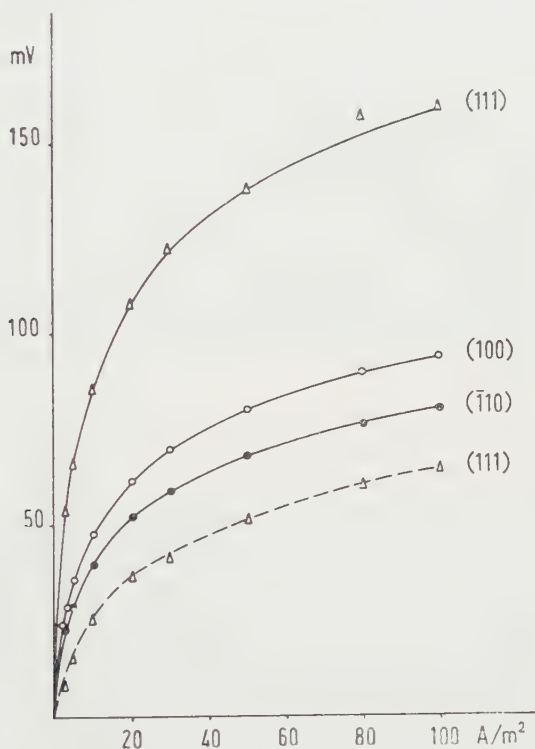


Fig. 3. — Curve sovratensione anodica — densità di corrente per elettrodi di Bi, a diverso orientamento cristallografico, in stato di passivazione.

— — — bagno perclorico; - - - - bagno cloridrico.

di 100 A/m² e dello spessore di circa 0,5 μ (in condizioni cioè, in cui i depositi stessi sono ancora rigorosamente orientati secondo la base, come risulta dai relativi diagrammi di diffrazione elettronica della Tav. I), sono leggermente inferiori in valore assoluto a quelle corrispondenti misurate sulle superficie elettropolite, ma l'ordine fra i vari orientamenti rimane immutato, indicando che questa diversità di comportamento è caratteristica dell'orientamento della superficie elettrodica, indipendentemente dalla sua microgeometria o, per lo meno, che sono caratteristici di ciascun piano cristallografico gli strati di accrescimento o di demolizione, che su di esso si formano e sui quali effettivamente hanno luogo i processi elettrochimici.

Per quanto riguarda gli aspetti strutturali più tipici delle modificazioni subite dalle superficie elettrodiche in seguito al funzionamento anodico o catodico, l'esame al microscopio ha mostrato che i caratteri morfologici degli attacchi e dei depositi sono nettamente differenti e caratteristici, a seconda dell'orientamento cristallografico della superficie esposta.

Sul piano ($\bar{1}10$), tanto negli attacchi quanto nei depositi, la struttura risulta tanto fine da non essere risolubile al microscopio ottico; sul piano (100) l'attacco e la deposizione procedono con formazione di strati, mentre sul piano (111) si hanno, in ambedue i casi, rispettivamente figure di attacco o di accrescimento a forma di piramidi a base triangolare.

I risultati esposti in questa Nota confermano anzitutto che il bismuto è un metallo a comportamento cinetico-elettrochimico al limite fra il « normale » e l'« intermedio » ⁽⁴⁾: le sue sovratensioni in soluzione perclorica sono infatti dell'ordine di quelle del rame, mentre in soluzione cloridrica si avvicinano a quelle dei metalli tipicamente « normali ».

Per quanto concerne l'influenza dell'orientamento cristallografico è da osservare che, nel caso del bismuto, non può essere presa in considerazione nessuna correlazione fra sovratensione e densità atomica superficiale, come in altri casi precedentemente studiati. Infatti le densità atomiche, per i piani presi in esame, aumentano nell'ordine ⁽⁵⁾: $(100) < (111) < (\bar{1}10)$, e le sovratensioni nell'ordine: $(\bar{1}10) < (100) \ll (111)$. È però interessante osservare che lo stesso ordine di sovratensioni è stato trovato per il piombo ⁽⁶⁾ e il rame ⁽⁷⁾, metalli a reticolo cubico a facce centrate, e che a questo stesso reticolo, ma deformato, può essere assimilata la struttura romboedrica del bismuto.

Un'altra importante correlazione può essere inoltre tratta dalla considerazione degli elementi di simmetria posseduti dalle diverse facce studiate. La faccia (111), sulla quale i processi elettrochimici si svolgono con sovratensione notevolmente superiore in confronto alle altre, presenta infatti il più elevato grado di simmetria, essendo trisimmetrica e perpendicolare all'asse ternario, mentre la faccia (100) è monosimmetrica, e la ($\bar{1}10$) soltanto dimetrica.

Le esperienze, che formano oggetto del presente studio, sono state effettuate nel quadro delle ricerche sistematiche sul comportamento di monocristalli metallici, svolte in questo laboratorio sotto la guida del prof. Roberto Piontelli, che siamo lieti di ringraziare per i suoi suggerimenti.

(4) R. PIONTELLI, « Z. Elektrochem. », 55, 128 (1951).

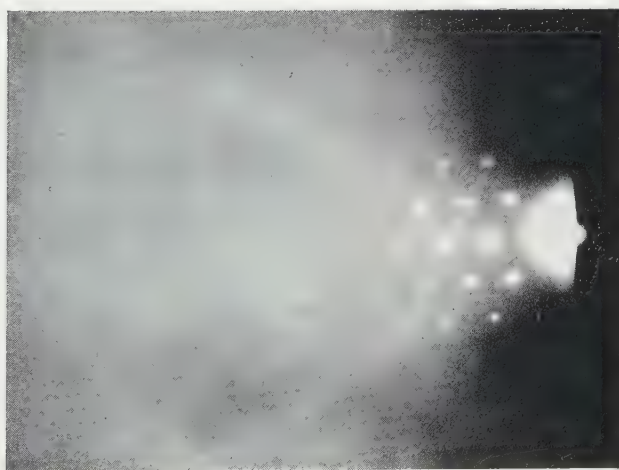
(5) H. J. GOUGH e H. L. COX, « J. Inst. Metals », 48, 227 (1932).

(6) R. PIONTELLI, G. POLI e B. RIVOLTA, questi « Rendiconti », VIII, 26, 321 (1959).

(7) G. POLI e B. RIVOLTA, « Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett. » (A) 93, 262 (1959).



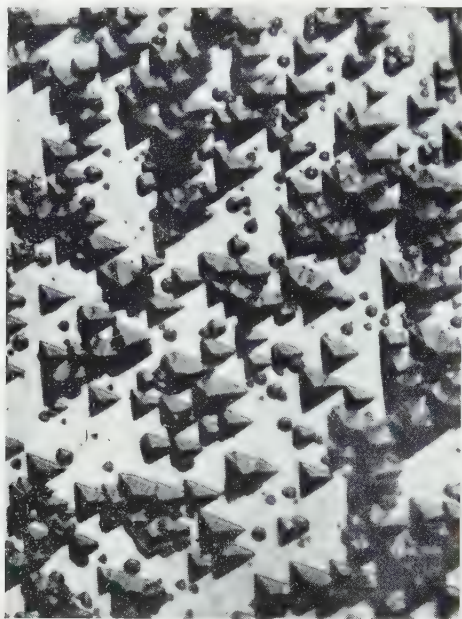
a



b

Diagrammi di diffrazione elettronica di depositi da bagno perclorico.

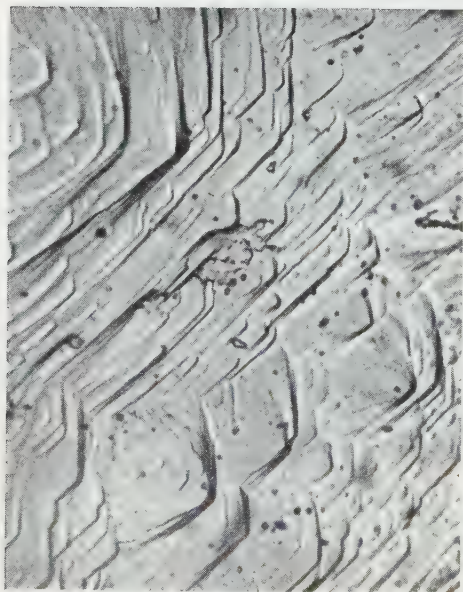
a) (110); azimut $[112]$. b) (111); azimut $[011]$.



a



b



c



d

Micrografie di superficie elettrodiche.

a) (111); attacco anodico in cloruro ($\times 450$).
c) (100); attacco anodico in cloruro ($\times 550$).

b)' (111); deposito catodico in perclorato ($\times 550$).
d) (100); deposito catodico in cloruro ($\times 550$).

Geologia. — *Nuovi studi tettonici nella Valle del Vaiont e zone limitrofe* ^(*). Nota di EDOARDO SEMENZA, presentata ^(**) dal Corrisp. P. LEONARDI.

Da alcuni anni sto eseguendo studi nella regione attorno alla Valle del Piave, nel tratto compreso tra Lozzo di Cadore e i dintorni di Longarone, allo scopo di giungere ad una migliore conoscenza delle condizioni geologiche e soprattutto tettoniche di questa regione.

Gli studi finora da me compiuti riguardano non soltanto la zona oggetto della presente Nota, ma anche il fianco destro della Valle del Piave tra Perarolo e Termine di Cadore, e lo Zoldano meridionale e orientale, in cui sono stati posti in luce importanti fenomeni: tuttavia non essendo essi ancora del tutto terminati in queste zone, ne rimando la trattazione ad un prossimo futuro.

Quanto andrò qui sommariamente esponendo si riferisce alla zona situata sulla sinistra della Valle del Piave tra Perarolo a nord e le Valli Gallina e Ferron a sud. Ad est essa è limitata da una linea spezzata congiungente Cellino, Cimolais, il M. Duranno e Perarolo ⁽¹⁾.

La regione in esame è stata oggetto di studi da parte di vari Autori tra i quali vanno ricordati Pirona e Taramelli, e più recentemente G. Dal Piaz (1905, 1912) per la parte sudoccidentale, Boyer (1913) per la parte centrooccidentale, Dainelli (1912, 1915, 1921), la Zenari (1920, 1926, 1929, 1938) (che ha eseguito il rilevamento per i fogli geologici Pieve di Cadore, Belluno e Maniago), Leonardi (1940, 1943, 1953, 1955, 1957) per i dintorni di Perarolo e di Longarone, I. Vedana (1935), Ferasin (1955, 1956). La maggior parte di questi studi, di cui per brevità tralascio di riferire, si occupa della parte meridionale della regione; penso che per la esatta comprensione dei fenomeni tettonici ivi esistenti fosse necessario uno studio sintetico di tutta la zona, che è appunto quello che ho cercato di compiere e di esporre brevemente in questa Nota ⁽²⁾. Essa non intende fornire una descrizione completa di tutti i particolari tettonici qui esistenti, ma dare soltanto un quadro generale dell'assetto strutturale della regione.

Sento il dovere di sottolineare che molti dei risultati esposti in questo lavoro sono stati resi possibili dai recenti studi di F. Ferasin (1955 e 1956) nella zona di Cimolais. Già alcuni anni fa avevo avuto modo più volte di esporgli i miei punti di vista sulla tettonica della zona, e ci eravamo ripromessi di

(*) Questo lavoro rientra nel quadro delle ricerche geopaleontologiche condotte nelle Dolomiti dall'Istituto geologico dell'Università di Ferrara, sotto gli auspici e con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) Fogli: 12 (Pieve di Cadore), 23 (Belluno) e 24 (Maniago); Tavv. 12 II SE; 23 I NW, I NE, I SW, I SE; 24 IV NW, IV, SW.

(2) Di notevole aiuto sono state le fotografie aeree fornite dall'E.I.R.A.

ritornare insieme sul posto per confrontare le nostre osservazioni: ciò non è stato purtroppo possibile per la sua tragica scomparsa. È quindi con commossa gratitudine che dedico a lui questo mio lavoro.

Devo anche precisare che parte delle osservazioni qui riportate sono state tratte dallo studio inedito di I. Vedana (1955) sulla parte centroorientale della zona in oggetto: a lei vada il mio sincero ringraziamento.

Sentitamente ringrazio il prof. Piero Leonardi per avermi affidato l'incarico di queste ricerche, e per l'aiuto prestatomi durante il lavoro e nella stesura del testo; desidero inoltre ringraziarlo per aver messo a mia disposizione alcuni risultati dello studio in corso da parte sua nella zona di Longarone⁽³⁾.

CENNI DI STRATIGRAFIA.

I terreni affioranti nella regione vanno dal Raibliano all'Eocene. Buone descrizioni di essi sono state fatte da vari Autori (specialmente Boyer, Dainelli, Zenari, Ferasin), e perciò mi limito in questa nota a riassumerne le principali caratteristiche.

Il *Raibliano*, affiorante nella conca di Perarolo, è rappresentato nella parte inferiore da gessi, marne e arenarie gessose e dolomie cariate, mentre nella parte superiore queste stesse facies si presentano alternate piuttosto fittamente con banchi di dolomie e calcari, molto simili per aspetto alla sovrastante *Dolomia Principale del Norico*. Questa affiora largamente nella zona in oggetto, componendo praticamente il fianco sinistro della Valle del Piave da Perarolo a Ospitale, tutto il bacino della Valmontina e l'alta Val Zemola, e formando a sud una fascia che corrisponde all'anticlinale Pelf-Frugna. È ben stratificata, bianco-grigia, talora tendente al grigio scuro e un po' bituminosa (Val Cellina).

Il *Lias* è rappresentato generalmente da calcari grigi selciferi a strati sottili: talora (come nel Gruppo Picco di Roda-Cima Lastè) questa facies è sostituita da un'altra a grossi banchi non stratificati.

Il *Dogger* è costituito da un grosso banco di calcare grigio oolitico che raggiunge i 200-300 metri di potenza. Al di sopra si ha il *Malm* in facies alquanto variabile da zona a zona, con prevalenza di calcari rossatri o grigio-rosei nodulosi (rosso ammonitico), al di sotto dei quali si rinvencono spesso calcari grigi selciferi sottilmente stratificati.

Nel *Cretaceo inferiore* si ritrova nella parte sudoccidentale (Gola del Vaiont) una serie normale composta da calcari bianco-grigi più o meno marnosi (biancone) ben stratificati, mentre nella parte nordorientale (sui Monti Buscada, Porgait e Cornetto, e a S. Martino) si ha soltanto un piccolissimo livello della potenza di un metro o anche meno, di calcare detritico che testimonia probabilmente l'esistenza in questa zona di una soglia dove la sedimentazione era praticamente impossibile (Ferasin 1955 e 1956). Al di sopra si ha ovunque il *Cretaceo superiore* in facies di «scaglia rossa» talora fortemente calcarea.

La serie è chiusa dall'*Eocene*, in facies di «flysch», che si ritrova nelle conche di Erto e di Cimolais.

TETTONICA.

Esporrò dapprima particolareggiatamente i singoli elementi tettonici, dando poi uno sguardo riassuntivo generale della struttura della regione.

(3) Ringrazio anche sentitamente il Servizio Costruzioni Idrauliche della S.A.D.E. per l'aiuto prestatomi durante le mie ricerche e per aver messo a mia disposizione i dati ricavati nell'esecuzione delle gallerie e delle altre opere dell'impianto Piave-Boite-Maè-Vaiont, che in parte ho potuto visitare direttamente.

DESCRIZIONE PARTICOLARE.

Andando da NE a SW e poi da ovest a est si incontrano gli elementi tettonici che descrivo qui di seguito, indicandoli con le sigle che li contraddistinguono nello schizzo tettonico (Tav. I) e nei profili allegati (Tav. II).

Linea di Caralte (I). — Il suo percorso è noto solo nei pressi del paese da cui prende il nome, ma certamente essa prosegue verso SSE, in Val Montina, dove si hanno alcuni disturbi non ancora ben studiati. È dubbio se essa corrisponda alla *Linea del Duranno* (II) o se ne rappresenti una vicariante.

Linea della Cima Fortezza e del Sasso di Mezzodì (III). — Finora essa era nota solamente nel tratto ad oriente della Val Zemola: essa aggira alla testata questa valle e passa per la Forcella Pagnac di fuori da dove scende in Valle Pagnac di dentro. Da qui essa risale sul costone di C.ra Costamolin, traversa la valle omonima, e passa al piede delle pareti del Sasso di Mezzodì, proseguendo per il Rudero di Pra di Federa; scende poi lungo il fondo della Valle Terzacroda fino allo sbocco nel Piave, di cui segue poi il corso fin quasi a Perarolo.

In quest'ultimo tratto separa il Raibliano, rinvenuto anche nei pressi di Casera Valmontina, dalla Dolomia Principale (ved. profilo II).

Questa linea corrisponde alla rottura della cerniera dell'anticlinale, che potremo chiamare *A. di Cima Fortezza e del Sasso di Mezzodì* (AF). Con la Linea di Cima Fortezza e del Sasso di Mezzodì va collegata la *Linea di scorrimento del Borgà* (III'), che ne è attualmente separata per mezzo del Gruppo dei M. Citta e Buscada. Questi si sono innalzati rispetto alla sinclinale di Erto, in cui il lembo di scorrimento del Borgà si è venuto a trovare, in corrispondenza della *Linea del Valon di Copada* ⁽⁴⁾ (IV). Tale linea fa parte del fascio di faglie ad andamento pressoché NS che corre lungo la Valle del Piave a sud di Ospitale; essa ha un rigetto enorme (circa 1000 metri) poco a SE di Davestra, che si riduce a zero due chilometri più a SE, dove essa termina.

Verso nord il rigetto si mantiene pure notevole. Nel colle di q. 1105 essa appare sdoppiata in due rami separati da Dolomia Principale cataclastica.

Circa i rapporti tra questa faglia e il lembo di scorrimento del Borgà, è importante notare che la variazione del rigetto della faglia è analoga a quella che si doveva avere (e che in buona parte si ha ancora) nella potenza del lembo sovrascorso, andando nello stesso verso, e cioè da SE a NW. Si è indotti perciò a pensare che la faglia sia dovuta al sovraccarico causato dalla presenza del lembo del Borgà, e che ricalchi perciò press'a poco il limite originario del lembo stesso. Simile carattere è stato attribuito ad alcune faglie descritte nel Gruppo del Puez in relazione a lembi colati per gravità (Accordi 1955 e 1957): si pone quindi il problema della natura gravitativa o meno dello scorrimento del Borgà. La questione è molto interessante, ma non rientra nello scopo di questa Nota: verrà trattata perciò a fondo in altra sede.

Tralascio di descrivere per esteso le *Linee di Ospitale* (V), *del Col delle Tosatte* (VI) e *della Val Ladon* (VII), ancora in studio, accennando soltanto al fatto che la seconda (VI) si continua a sud del paese di Provagna piegando verso SE tra il M. Toc e lo Spiz Gallina.

L'*Anticlinale di Rivalgo* (AR) è ben evidente sui due fianchi della Valle del Piave all'altezza di Rivalgo. Il suo asse descrive sul fianco destro della valle una brusca piega, che sembra dovuta alla tendenza a raccordarsi all'andamento degli assi della regione zoldanocadorina.

Tralascio la descrizione dei fenomeni secondari esistenti nel versante settentrionale e occidentale del M. Toc, su cui mi riprometto di tornare in seguito. Accennerò invece alle *Sinclinali della Buscada* (SB) e di Erto (SE), e alle *Anticlinali del Cornetto* (ACO) e del *Certen* (ACE).

(4) Il Valon di Copada è indicato sulle carte col nome di Valle di Buscada.

La *Sinclinale della Buscada* (SB) è ben visibile sul monte che le dà il nome: il suo fianco nordorientale è assai inclinato e addirittura verticale nei M. Citta e Porgait (ved. profili dal 4 al 7); il fianco sudoccidentale è invece fortemente inclinato verso nord nel M. Cornetto (profilo 1), orizzontale nel M. Porgait (profili 3 e 5'), e lievemente inclinato verso NE nel M. Buscada (profilo 6).

L'*Anticlinale del M. Cornetto* (ACO) ha decorso assai strettamente parallelo a quello della sinclinale della Buscada; essa è ben evidente sul M. Buscada e sul M. Cornetto, mentre lo è meno sul M. Porgait. Il fianco sudoccidentale è fagliato tra la Buscada e il Borgà in corrispondenza della linea del Valòn di Copada.

La *Sinclinale di Erto* (SE), coperta a NW del paese dal lembo di ricoprimento del Borgà, si sdoppia all'incirca in corrispondenza del paese in due rami, uno settentrionale (SEN) ed uno meridionale (SES).

Il primo è tagliato trasversalmente dalla *Linea del Certen* (X) che ne porta il troncone orientale assai più in alto (qui il Dogger si dovrebbe trovare circa un migliaio di metri più in alto di quello sepolto sotto il « flysch » della conca di Erto), e prosegue poi dirigendosi poco a sud della Cima del M. Cornetto.

Il secondo si dirige invece verso Forcella Copit, 250 m. a sud della Forcella Liròn. Più oltre esso è difficilmente riconoscibile.

Tra i due rami viene a trovarsi l'*Anticlinale del Certen* (ACE), ben visibile solo su questo monte. Essa si immerge bruscamente, fagliandosi, verso la conca di Erto.

Interessante è ciò che si osserva poco ad est di S. Martino di Erto, alla confluenza della Val di Tuora nel Vaiont. Come è stato messo in evidenza da recenti lavori stradali, tra la Linea del Certen ed un suo ramo nordoccidentale (IX) viene a trovarsi una zolla fortemente abbassata con la comparsa di scaglia rossa e grigia e malm rosso ammonitico (ved. schizzo geologico al 10.000, nella Tav. I). Questa lingua depressa può essere considerata come un accidente secondario del ramo settentrionale della Sinclinale di Erto.

La Linea del Certen ha generalmente il carattere di una piega-faglia, tranne presso S. Martino, dove manca, nei banchi di Dogger che la fiancheggiano, ogni accenno di ripiegamento (ved. profilo A).

Tralascio di parlare della *Linea della costa d'Assola* (XI) che fiancheggia ad oriente la Cima il Gallinut, già descritta (Ferasin 1956). Mi limiterò ad osservare che secondo me essa non prosegue verso sud oltre la Costa d'Assola, e non traversa quindi la Valle Ferròn. I disturbi che si osservano sul versante nordorientale della Croda Pineda vanno riferiti alla *Linea della Val Ferròn* (XIII), che taglia orizzontalmente tutta la catena Croda Pineda-M. Frugna, e prosegue per la Forcella Col di Pino e la Forcella Bassa fino in Val Gallina. Si tratta di una tipica piega-faglia a piano inclinato verso sud, accompagnata da una fascia pressoché continua di cataclasiti e miloniti di Dolomia Principale.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

La caratteristica principale della zona dal punto di vista tettonico è la virgazione degli assi che irradiano verso WNW dalla giunzione di Cellino. Gli elementi più settentrionali piegano poi decisamente verso NW e verso nord disponendosi perpendicolarmente a quelli della regione zoldano-cadorina. L'elemento più meridionale invece, e cioè l'anticlinale Pelf-Frugna, tende ad assumere verso ovest una direzione pressoché EW. Tra questa e i primi si viene a trovare una zona « a cuneo » poco compressa: nella parte più depressa di quest'ultima (sinclinale di Erto) si è venuto a trovare il lembo isolato di ricoprimento del M. Borgà, che va riferito alla Linea M. Fortezza-Sasso del Mezzodì. Esso è limitato a NE dalla faglia del Valòn di Copada, il cui labbro nordorientale si è sollevato rispetto a quello sudoccidentale.

Notevole è pure la biforcazione della sinclinale di Erto, il cui ramo settentrionale, fagliato, passa sulle pendici settentrionali del M. Certen e immediatamente a sud della Cima del M. Cornetto, mentre il ramo meridionale passa per la Forcella Copit, poco a sud della Forcella Liròn.

Tra questi due rami si viene a trovare un'anticlinale (del M. Certen) che si deve considerare come una ramificazione dell'anticlinale Pelf-Frugna. Quest'ultima è interessata nella zona studiata da una faglia inversa con immersione verso sud, che chiamo Linea della Val Ferròn.

Importante è inoltre il fascio di faglie ad andamento NS situato al margine occidentale della zona, che è in relazione all'abbassamento della fascia allungata in cui si è venuto a stabilire il corso del Piave; è interessante notare che le loro terminazioni meridionali tendono ad assumere direzione NW-SE.

Andamento analogo hanno anche le due dislocazioni che limitano ad est e ad ovest il « pilastro tettonico » dei M. Certen e Cornetto, così come le linee esistenti a nord e ad est di Cimolais.

Tutte queste linee si debbono considerare evidentemente come dovute ad una fase tardiva dell'orogenesi, posteriore comunque a quella a cui va riferito il delinarsi degli altri elementi tettonici della zona.

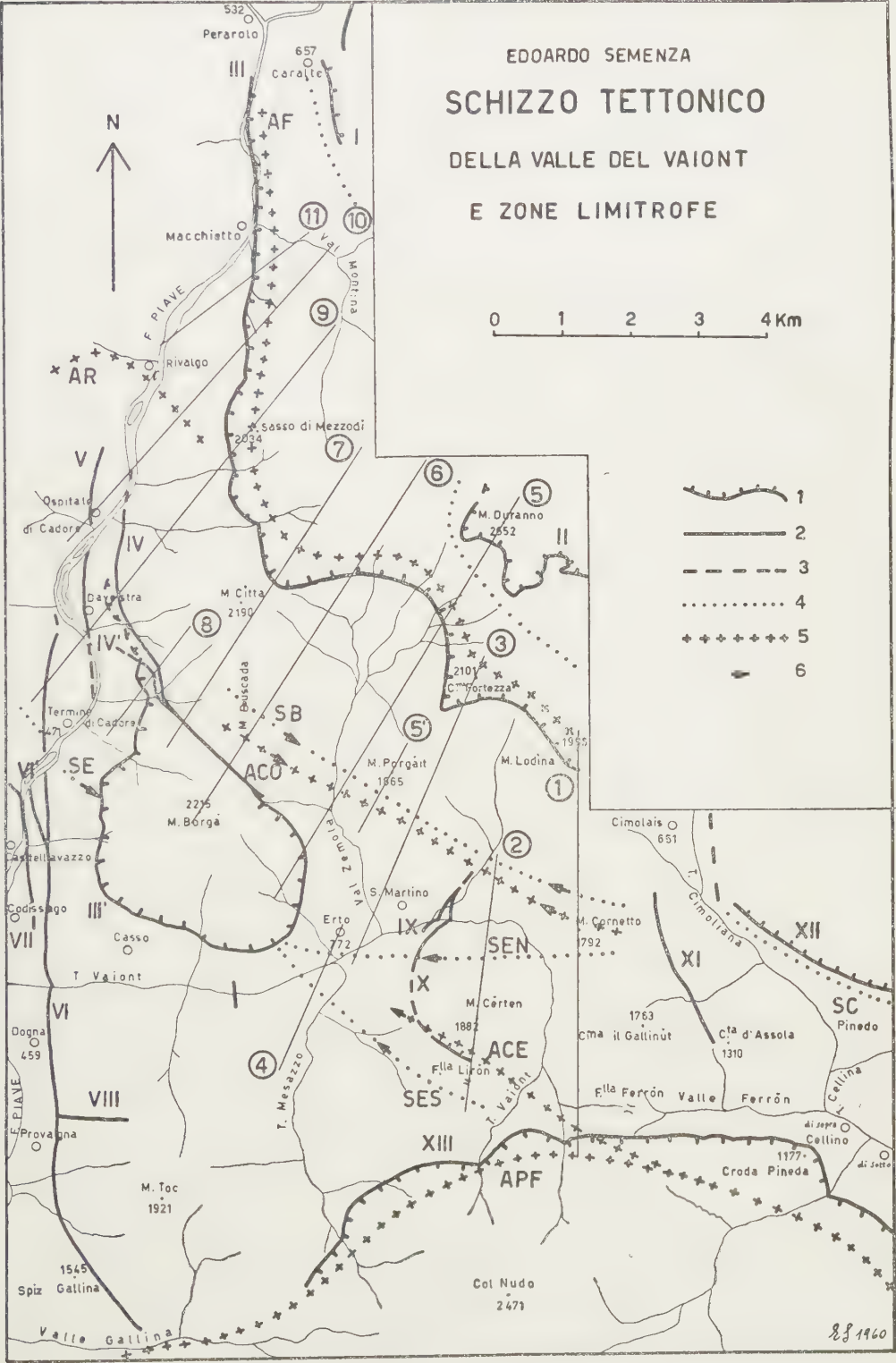
Una trattazione a sé meriterebbe la descrizione dei rapporti intercorrenti tra le strutture descritte in questa Nota e quelle del Gruppo Rocchette-Sfornioi-Sassolungo di Cibiana, e dei dintorni di M. Zucco. Mi riservo di farlo estesamente in seguito, se mi sarà possibile; per avere soltanto un'idea della netta differenza di andamento dei due fasci di strutture basti comunque osservare la brusca curvatura dell'asse dell'anticlinale di Rivalgo, che limita a nord la complessa « fossa tettonica del Piave ». Tale curvatura sembra tendere a raccordare insieme i due fasci ad andamento discorde.

Anche la zona a NE di quella qui descritta merita uno studio a parte, che è appena iniziato: in Val Montina e nel Gruppo Cima dei Preti-Cima Laste-Picco di Roda esistono elementi tettonici assai interessanti, ma non ancora del tutto chiari, il cui studio permetterà di completare le conoscenze su questa regione, tettonicamente così interessante, di passaggio tra quella zoldano-cadorina da un lato e quella del bacino del Cellina dall'altro.

BIBLIOGRAFIA.

- ACCORDI B. (1955). *Le dislocazioni delle cime (Gipfelfaltungen) delle Dolomiti*, « Ann. Univ. Ferrara », N. S., Sez. IX, 2.
- (1957). *Nuove ricerche sui corrugamenti di vetta (Gipfelfaltungen) delle Dolomiti Occidentali*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. LXXXVI, 1.
- BIANCHI A. e DAL PIAZ GB. (1957). *Centro di studio per la petrografia e la geologia. Attività svolta durante gli anni 1955-1956*, « Ric. Scient. », A. 27, n. 2, Roma.
- BOYER G. R. (1913). *Etude géologique des environs de Longarone (Alpes vénitiennes)*, « Bull. Soc. Géol. Franc. », ser. IV, t. XIII.
- DAINELLI G. (1910). *L'Eocene nel Friuli occidentale*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. XXIX.
- (1912). *Carta della permeabilità delle rocce del bacino del Cellina e brevi note illustrative*, « Pubbl. 37 Uff. Idrogr. R. Mag. Acque », Venezia.
- (1915). *L'Eocene friulano, Monografia geologica e paleontologica*, « Mem. Geogr. », Firenze.

- DAINELLI G. (1921). *La struttura delle Prealpi Friulane*, «Mem. Geogr.», Firenze.
- DAL PIAZ GB. (1950). *Corso di Geologia*, voll. I e II, «Cedam», Padova.
- DAL PIAZ G. (1912). *Studi geotettonici sulle Alpi Orientali - Regione fra il Brenta ed i dintorni del Lago di S. Croce*, «Mem. Ist. Geol. R. Univ. Padova», vol. I.
- (1952). *Descrizione geologica del bacino del Piave*, «Il Piave», Uff. St. Soc. Adr. Elettr., Venezia.
- DIENER C. (1903). *Bau und Bild der Ostalpen und des Karstgebietes*, in DIENER, HOERNES, SUESS, UHLIG, *Bau und Bild Oesterreichs*, Wien.
- FERASIN F. (1955). *Il Cretaceo nei dintorni di Cimolais (Udine)*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XVIII, fasc. 2, Roma.
- (1957-58). *Geologia dei dintorni di Cimolais (Udine)*, «Mem. Ist. Geol. e Min. Univ. Padova», vol. XX.
- HOERNES R. (1878). *Erdbebenstudien*, «Jahrb. der k. k. geol. Reichsanst.», Bd. XVIII.
- LEONARDI P. (1938). *Geologia dei monti di Zoldo e territori circostanti (Dolomiti Orientali)*, «Mem. Ist. Geol. R. Univ. Padova», vol. XII.
- (1940). *Nuove idee sulla geologia della Valle del Piave nel tratto tra Lozzo e Perarolo*, «Boll. Soc. Ven. St. Nat.», vol. II, Venezia.
- (1940). *Saggio di sintesi tettonica delle Dolomiti Orientali*, «Boll. Soc. Geol. It.», vol. LIX, Roma.
- (1943). *Schema tettonico della Regione Dolomitica Veneto-Trentina*, «Mem. Ist. Geol. Padova».
- (1950). *La structure des Alpes Dolomitiques*, «Revue de Geogr. de Lyon», vol. XXV.
- (1955). *Breve sintesi geologica delle Dolomiti Occidentali*, «Boll. Soc. Geol. Ital.», vol. LXXIV, fasc. I, Roma.
- (1955). *La dislocazione trasversale di Perarolo. Secondo contributo alla geologia della Valle del Piave*, «Ann. Univ. Ferrara», sez. IX, vol. I, n. 11.
- (1957). *Campagne geopaleontologiche 1954-56 dell'Istituto Geologico di Ferrara nelle Dolomiti*, «Ric. Scient.», A. 27, n. 12, Roma.
- (1960). *Campagne geopaleontologiche 1957-59 dell'Istituto Geologico di Ferrara nelle Dolomiti*, in corso di pubblicazione su «Ric. Scient.»
- MARINELLI O. (1902). *Studi orografici sulle Alpi Orientali, Serie 1900*, «Boll. Soc. Geogr. It.»,
- MOJSISOVICS E. v. (1879). *Die Dolomit-Riffe von Südtirol und Venetien*, Wien.
- SEMENZA E. (1959). *Osservazioni sulla tettonica del fianco sinistro della Valle del Piave nel tratto tra Lozzo e Pieve di Cadore*, «Rend. fis. Acc. Naz. Lincei» vol. XXVII, 2, f. 6.
- TARAMELLI T. (1877). *Catalogo ragionato delle rocce del Friuli*, «Mem. R. Acc. Lincei», ser. III, vol. I.
- (1880). *Monografia stratigrafica e paleontologica del Lias nelle provincie venete*, «Atti R. Ist. Veneto, Sc. Lett., Arti», t. V, ser. V.
- (1881). *Carta geologica del Friuli, rilevata negli anni 1867-74 e pubblicata nell'anno 1881*, Scala 1 : 200.000, Pavia.
- (1882). *Geologia delle provincie venete con carte geologiche e profili*, «Mem. Acc. Lincei», ser. III, vol. XIII.
- (1883). *Carta geologica della provincia di Belluno rilevata negli anni 1877-81*, Scala 1 : 172.800, Pavia.
- (1883). *Note illustrative alla Carta Geologica della provincia di Belluno*, Pavia.
- VARDABASSO S. (1926). *La struttura geologica delle Alpi Venete*, «Ann. R. Sc. Ing. Padova», a. II.
- VEDANA I. (1953). *Geologia dei dintorni di Longarone*, Tesi di laurea inedita presso l'Università di Ferrara.
- ZENARI S. (1920). *Studio geologico della Valle del torrente Cellina*, «Pubbl. 109 Uff. Idr. Mag. Acque», Venezia.
- (1926). *Studio geoidrologico del bacino del Cellina*, «Pubbl. R. Mag. Acque, Uff. Idrol.», Venezia.



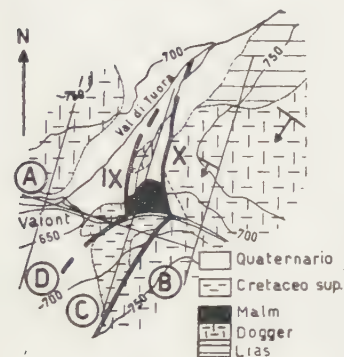


EDOARDO SEMENZA - PROFILI GEOLOGICI ATTRAVERSO LA VALLE DEVAIONT E ZONE LIMITROFE

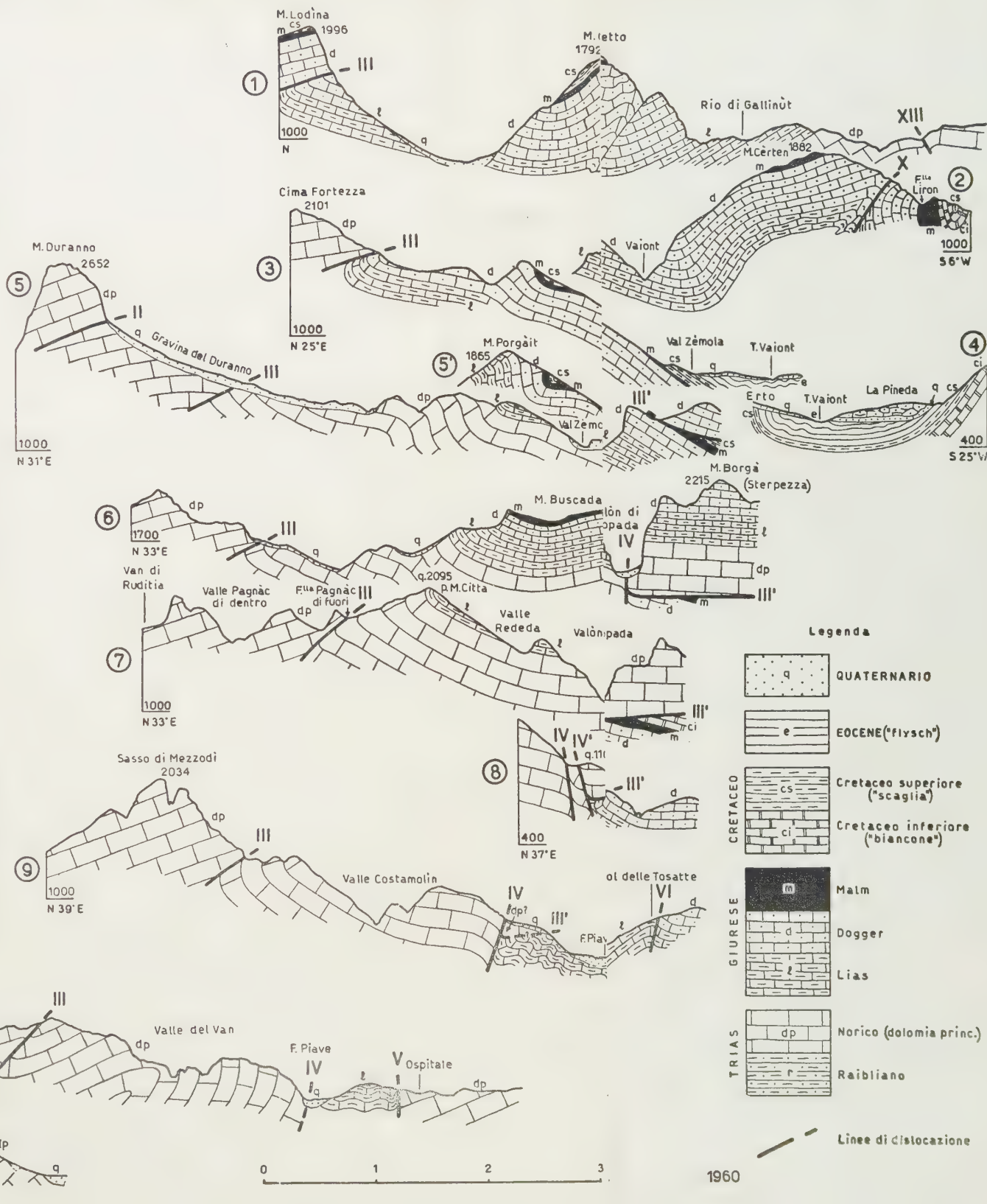
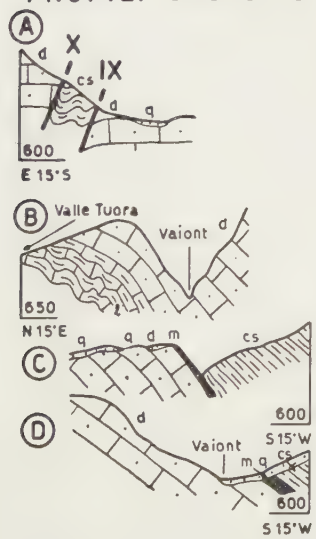
SCHIZZO GEOLOGICO

DELL'AREA SITUATA ALLA CONFLUENZA
DELLA VAL DI TUORA NELLA VALLE
DEL VAIONT

0 100 200 m



PROFILI GEOLOGICI



- ZENARI S. (1929). *Note illustrative della Carta Geologica delle Tre Venezie, Foglio Maniago*, « Sez. Geol. Uff. Idr. Magistr. Acque », Padova.
- (1938). *Particolarità tettoniche nelle Alpi bellunesi. Studio geotettonico del Gruppo M. Schiara-M. Pelf-M. Serva*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. LVII, Roma.

CARTE GEOLOGICHE

(oltre a quelle contenute nei lavori citati)

FOGLIO 12 - *Pieve di Cadore*; FOGLIO 23 - *Belluno*; FOGLIO 24 - *Maniago* della Carta Geologica delle Tre Venezie, alla scala 1 : 100.000. « Uff. Idrogr. Mag. Acque », Padova.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

1 = Scorrimenti e pieghe-faglie poco inclinate (meno di 60°); 2 = Linee di dislocazione verticali o fortemente inclinate (più di 60°); 3 = Linee di dislocazione probabili; 4 = Sinclinali; 5 = Anticlinali; 6 = Verso di immersione degli assi.

I = Linea di Caralte; II = Linea del Duranno; III = Linea della Cima Fortezza e del Sasso di Mezzodì; III' = Linea del Borgà; IV = Linea del Valòn di Copada; IV' = Ramo occidentale della precedente; V = Linea di Ospitale; VI = Linea del Col delle Tosatte; VII = Linea della Val Ladon; VIII = Linea di Provagna; IX = Ramo NW della Linea del Certen; X = Linea del Certen; XI = Linea della Costa d'Assola; XII = Linea di Pinedo; XIII = Linea della Val Ferròn.

ACE = Anticlinale del M. Certen; ACO = Anticlinale del M. Cornetto; AF = Anticlinale di Cima Fortezza e del Sasso di Mezzodì; APF = Anticlinale Pelf-Frugna; AR = Anticlinale di Rivalgo; SB = Sinclinale del M. Buscada; SC = Sinclinale di Claut; SE = Sinclinale di Erto; SEN = Ramo settentrionale della Sinclinale di Erto; SES = Ramo meridionale della Sinclinale di Erto.

(N. B. La parte centroorientale dello schizzo tettonico, e la parte settentrionale dei profili 1, 3, 5 (Tav. II) sono ricavate dal lavoro di F. FERASIN, 1955).

Fisiologia. — *Elettromiografia del diaframma nell'uomo in relazione al flusso aereo ed al volume polmonare* (*). Nota di EMILIO AGOSTONI, GIUSEPPE SANT'AMBROGIO e HERNANDO DEL PORTILLO CARASCO (**) presentata (***) dal Socio R. MARGARIA.

Scopo di questa ricerca è di sviluppare una tecnica per derivare i potenziali d'azione diaframmatici nell'uomo e studiarne quindi le caratteristiche in funzione del flusso e del volume polmonare.

Tre fili di rame alla estremità dei quali erano saldati tre elettrodi d'argento a goccia, sono stati posti in un tubo di polivinile del diametro esterno di 3 mm. I fili erano ricoperti di plastica e gli elettrodi affioravano dal tubo, in corrispondenza di altrettante fenestrature, con una superficie di circa 2 mm², in modo da costituire un buon contatto elettrico coi tessuti circostanti. Il tubo di polivinile veniva introdotto nell'esofago fino a che gli elettrodi giungevano a livello del diaframma. La distanza arcata dentaria-diaframma veniva determinata radiologicamente e anche meccanicamente mediante un palloncino lungo circa un cm, posto al termine di un catetere connesso con un manometro ad acqua: con questo mezzo era possibile definire il limite tra le zone di pressione intratoracica ed addominale. Gli elettrodi erano situati ad una distanza di circa 1 cm, essendo quello centrale posto a terra. La posizione degli elettrodi era tale che i potenziali dei muscoli toracici ed addominali eventualmente trasmessi raggiungevano con uguale intensità i due elettrodi e non venivano quindi registrati; solo i potenziali d'azione cardiaci venivano rilevati. Dato che i margini dello jato esofageo del diaframma sono costituiti dalla parte vertebrale di questo muscolo, gli elettrodi si trovavano in sufficiente vicinanza del muscolo da esaminare ed in posizione tale da rilevare prevalentemente i potenziali d'azione delle fibre vertebrali. La resistenza fra gli elettrodi *in situ* non era inferiore a 10.000 ohms. All'uscita del catetere i fili erano schermati e connessi ad un preamplificatore con ingresso in *push-pull*, collegati in resistenza e capacità. La costante di tempo scelta era di 0,005 sec. Il preamplificatore era connesso ad un oscillografo a raggi catodici a doppia traccia (Cossor). La ventilazione era rilevata da uno spirometro di 15 litri, privo di assorbitore per il CO₂, in cui il soggetto respirava per 1-2 minuti. Sulla puleggia dello spirometro era posto un potenziometro lineare, alimentato da una pila a secco e connesso alla seconda traccia dell'oscillografo. Elettromiogramma e ventilazione polmonare venivano registrati contemporaneamente su un fotochimografo.

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Indirizzo permanente: Istituto di Fisiologia - Università Nazionale di Colombia - Bogotá - Colombia.

(***) Nella seduta del 13 febbraio 1960

Gli esperimenti sono stati eseguiti su tre membri dell'Istituto, già allenati all'introduzione del sondino esofageo e posti in posizione seduta. La maggiore difficoltà incontrata era dovuta alla instabilità dei contatti elettrici probabilmente determinata da movimenti trasmessi e propri dell'esofago. Tuttavia in molti esperimenti si ottennero risultati soddisfacenti e riproducibili. In tutti i soggetti si è osservato un'attività elettrica limitata alla fase inspiratoria quando la ventilazione era almeno doppia del valore normale di riposo: in qualche caso una certa attività elettrica era apprezzabile anche coi più bassi valori di ventilazione. Durante l'espiazione rapida e con resistenze, quando cioè i muscoli espiratori sono fortemente contratti, non è mai comparsa attività elettrica: sembra perciò confermato sperimentalmente che i potenziali rilevati siano esclusivamente di origine diaframmatica.

I tracciati riportati nella Tavola I si riferiscono ad una sola prova eseguita senza interruzioni e senza spostamenti del sondino esofageo. Il soggetto, avente una capacità di 3,9 litri BTPS, variava il tipo di ventilazione. L'attività elettrica nel tracciato A è appena apprezzabile; nel tracciato B è evidente e nel tracciato C è ancora maggiore. Nel tracciato B e C il flusso inspiratorio è all'incirca uguale, in C è invece aumentato molto il volume polmonare; risulta quindi che l'attività elettrica della parte vertebrale del diaframma varia in rapporto non solo al flusso, ma anche al volume polmonare. Il rilievo di una maggiore attività elettrica del diaframma non è dovuto ad una eventuale diminuzione delle resistenze di contatto degli elettrodi, ma effettivamente ad un maggior numero di fibre che entrano in attività; infatti le condizioni di contatto elettrico sono immutate come si può dedurre dal fatto che l'ampiezza dell'elettrocardiogramma è uguale nei diversi tracciati. Inoltre, dato che a volume polmonare elevato gli elettrodi, per l'abbassamento del diaframma, vengono a trovarsi ad una distanza dal diaframma maggiore che a volume normale, l'aumento di potenziale osservato è ancor più significativo.

All'inizio dell'inspirazione l'attività elettrica è assente o assai scarsa ed aumenta quindi progressivamente. Sembra quindi che la inspirazione venga iniziata da altri muscoli e che il diaframma entri in gioco soltanto in un secondo tempo: può essere che la tardività dell'intervento diaframmatico si limiti alla sola parte vertebrale del diaframma e che la parte costale del diaframma si differenzi dalla parte vertebrale nell'intervenire nell'inspirazione. D'altra parte la contrazione della parte costale del diaframma muove lateralmente e cranialmente le ultime coste (Campbell, 1958) e questo effetto va naturalmente diminuendo con l'aumentare del volume polmonare.

All'inizio dell'espiazione è ancora presente talvolta una certa attività elettrica, come è evidente nel tracciato inferiore della Tavola I. La persistenza di una attività inspiratoria all'inizio dell'espiazione era già stata notata per alcuni altri muscoli, quali gli intercostali (Campbell, 1958). Ciò è in accordo con la forma del tracciato spirometrico che non ha una pendenza massima all'inizio della espiazione, ma la raggiunge gradatamente dopo

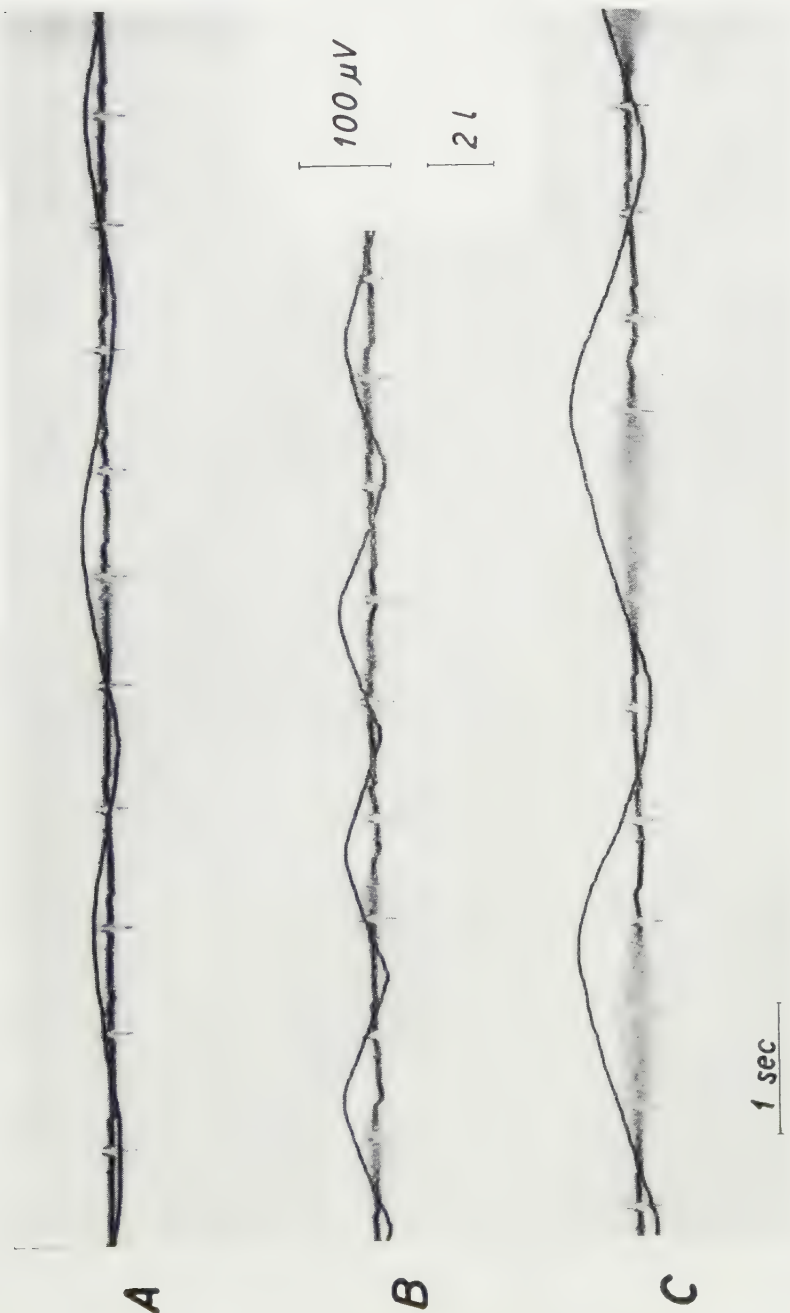
un certo tempo. È ovvio che se i muscoli inspiratori si rilasciassero completamente alla fine dell'inspirazione e l'espiazione fosse un processo puramente passivo la curva spirometrica dovrebbe diminuire in maniera approssimativamente esponenziale a partire dall'inizio della espiazione. Il ritardo iniziale rispetto a questa funzione esponenziale è l'espressione di una persistenza della attività dei muscoli inspiratori.

Quando dopo un'espiazione massima il soggetto inspira lentamente i potenziali d'azione del diaframma compaiono ad un volume pari o superiore a quello così detto di «rilasciamento» (fine di una espiazione normale): anche dopo espiazione normale l'attività elettrica compare allo stesso volume polmonare. A volumi polmonari inferiori a quello di rilasciamento l'elasticità del torace è tale da far entrare l'aria nei polmoni passivamente; ma se, per aumentare il flusso, l'inspirazione diventa attiva, a basso volume polmonare sono probabilmente altre fibre ad entrare in azione e non quelle della parte vertebrale dei diaframma.

Nella Tavola II è riportato, in alto, il tracciato corrispondente ad una prova in cui il soggetto, dopo una espiazione forzata, inspira con flusso moderato fino a raggiungere circa il volume di rilasciamento, continuando quindi ad inspirare ancor più lentamente. Il tracciato mostra assenza di attività elettrica fino ad un volume di poco superiore a quello del rilasciamento. Si può notare che verso la fine della ispirazione a volume polmonare elevato, nonostante che il flusso diminuisca rispetto all'inizio dell'inspirazione, compare una attività elettrica marcata. Nel tracciato inferiore ad una espiazione forzata segue una breve ispirazione a flusso massimo: in questo caso le fibre vertebrali del diaframma entrano subito in azione. Si deduce perciò che queste fibre entrano in attività in genere solo a volumi polmonari elevati, ma quando si richiede un notevole flusso inspiratorio entrano in azione anche ai più bassi valori di volume polmonare. Ambedue i tracciati della Tavola II confermano inoltre che la massima attività elettrica riscontrabile si ha durante l'inspirazione a volumi polmonari elevati.

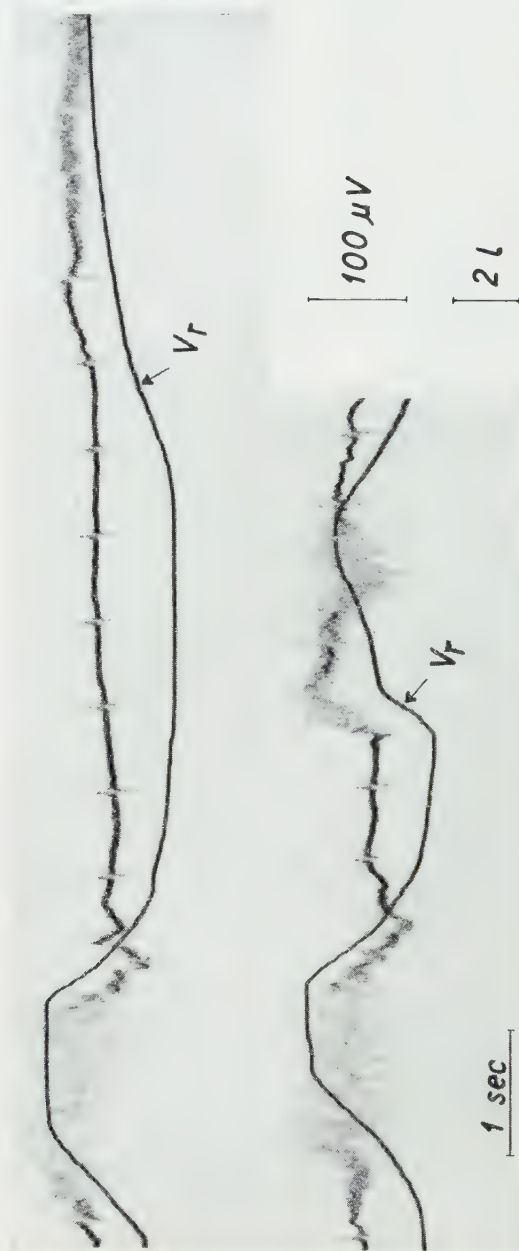
BIBLIOGRAFIA.

- E. J. M. CAMPBELL, *The Respiratory Muscles and the Mechanics of Breathing*. The Year Book Publishers, Chicago 1958.



Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma e ventilazione polmonare; l'inspirazione è verso l'alto.

- A - L'ampiezza respiratoria è circa 0,9 l, la frequenza circa 19 c/min ed il flusso inspiratorio medio circa 45 l/min.
B - L'ampiezza respiratoria è circa 1,4 l, la frequenza circa 31 c/min ed il flusso inspiratorio medio circa 80 l/min.
C - L'ampiezza respiratoria è circa 2,4 l, la frequenza circa 14 c/min ed il flusso inspiratorio medio circa 70 l/min.



Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma mentre il soggetto eseguiva una prova di capacità vitale; l'inspirazione è verso l'alto. Nel tracciato superiore l'inspirazione forzata è seguita da una inspirazione con flusso circa normale, mentre nel tracciato inferiore essa è seguita da un'inspirazione che, nella prima parte, ha un flusso massimo. V_r indica il livello del volume di rilasciamento, cioè il volume corrispondente alla fine di una espirazione normale.

Biologia. — *Modificazioni del comportamento elettroforetico dell'emoglobina durante la metamorfosi di Rana esculenta* (*). Nota di GIOVANNI CHIEFFI, MARCELLO SINISCALCO e MATTEO ADINOLFI, presentata (**) dal Corrisp. G. MONTALENTI.

Sono note le profonde modificazioni, non solo morfologiche ma anche biochimiche, che intervengono nel corso della metamorfosi degli Anfibi. Due proteine sono state particolarmente studiate per quanto riguarda la loro evoluzione nello sviluppo degli Anfibi: il pigmento retinico (Wald, 1945, p. 41) [1] e l'emoglobina (McCutcheon, 1936; Riggs, 1951) [2-3].

In queste ultime ricerche è stato dimostrato che le emoglobine di tipo adulto e di tipo larvale di *Rana catesbiana* presentano caratteristiche differenti per quanto riguarda l'affinità per l'O₂ e l'effetto Bohr.

La discriminazione tra i due tipi di emoglobine è nettissima per quanto riguarda l'effetto Bohr: mentre l'Hb della Rana adulta ha un elevato effetto Bohr l'Hb delle larve non sembra risentire alcuna influenza per le variazioni del pH (Riggs, 1951) [3].

Le due Hb non sembrano invece differenziarsi per quanto riguarda il peso molecolare stimato dal Riggs [3] per mezzo della ultracentrifugazione intorno a 68.000. Egli ha comunque trovato nell'emolisato una piccola frazione di materiale eterogeneo (tra il 5 e il 10 %) che includeva due componenti di natura imprecisata con costanti di sedimentazione (S₂₀) rispettivamente di 7 e 2 unità.

Variazioni della morfologia delle emazie adulte e larvali sono state descritte da McCutcheon; questo autore inoltre, confrontando le curve di affinità per l'O₂ di campioni di sangue di animali a diversa epoca di sviluppo, ha identificato in un ristretto periodo della metamorfosi, durante il quale viene modificato il tipo di respirazione, il momento in cui l'Hb larvale è sostituita da quella di tipo adulto.

In queste nostre ricerche ci siamo proposti di studiare contemporaneamente sia il comportamento elettroforetico delle due Hb sia il loro succedersi nel corso della metamorfosi di *Rana esculenta*. Solo incidentalmente Dessauer e coll. (1957) [4] avevano osservato, in una nota preliminare sulle proprietà elettroforetiche di Hb di Anfibi e di Rettili, che l'Hb di girini di *Rana clamitans* ha una velocità di migrazione inferiore all'Hb dell'animale adulto.

Utilizzando l'elettroforesi su gel di amido, con buffer discontinuo (tris-borato, pH 8,8, 2,5 V/cm), secondo la tecnica di Poulik [5], abbiamo innanzitutto potuto dimostrare che esistono in *Rana esculenta* due distinte Hb di

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Genetica dell'Università di Napoli, con il contributo parziale della Rockefeller Foundation.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

tipo larvale e due Hb di tipo adulto. È stato inoltre possibile precisare il periodo in cui, nel corso della metamorfosi le Hb si succedono le une alle altre.

Sia gli adulti, sia le larve di *Rana esculenta* sono state raccolte nel bacino del fiume Sarno. Alcune larve sono state allevate in laboratorio ed alimentate con lattuga cotta e dopo la metamorfosi con drosophile. Il sangue di ciascun individuo è stato raccolto mediante decapitazione e reso incoagulabile con soluzione di Alsevers; le emazie, lavate per tre volte con soluzione di Ringer per Anfibi, sono state emolizzate con H₂O distillata.

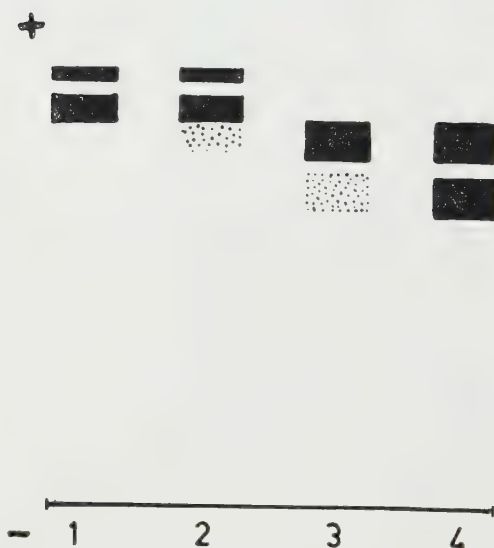


Fig. 1. - Elettroforesi in gel di amido con buffer discontinuo sec. Poulik di Hb di *Rana esculenta* a diversi stadi della metamorfosi (n. 1: stadio 27-32; n. 2 e 3 dallo stadio 33 a circa 10 giorni dalla metamorfosi; n. 4: rana adulta).

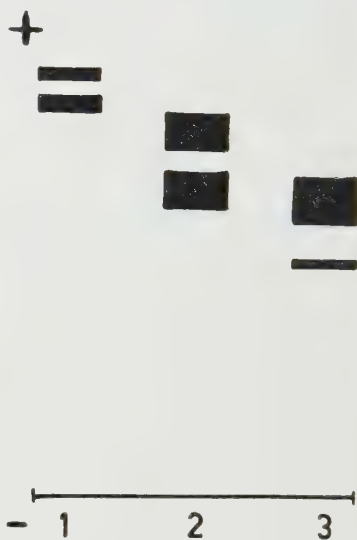


Fig. 2. - Elettroforesi in gel di amido con buffer discontinuo sec. Poulik di Hb larvale (1) ed adulta (2) di *Rana esculenta* ed Hb umana (3).

I tracciati elettroforetici su gel di amido hanno permesso di discriminare due bande emoglobiniche sia negli adulti sia nelle larve (fig. 1). Le due Hb larvali, in concentrazione minore quella più rapida e maggiore quella più lenta, presentano tutte e due una velocità di migrazione superiore alle due Hb di tipo adulto. Queste ultime apparentemente, dopo colorazione del tracciato con benzidina, sembrano essere presenti in proporzioni uguali. Nella fig. 2 viene messa a confronto la mobilità della Hb di Rana con quella umana.

Tracciati elettroforetici di tipo larvale sono stati osservati negli stadi dal 27 al 32⁽¹⁾; negli stadi successivi, dal 33 fino a circa 10 giorni dopo la

(1) Sono state usate per la seriazione degli stadi le tavole del WITSCHI (1956) [6]. Lo stadio 25 corrisponde alla metamorfosi iniziale (comparsa degli abbozzi degli arti posteriori), lo stadio 31 alla metamorfosi critica; lo stadio 33 alla fine della metamorfosi.

metamorfosi compaiono le Hb adulte per sostituire progressivamente quelle di tipo larvale. Queste ultime scompaiono del tutto intorno al 12°-15° giorno dopo la metamorfosi.

Non sono state osservate differenze tra le Hb di tipo adulto o larvale in animali di sesso diverso né è stato osservato nel materiale esaminato un polimorfismo genetico propriamente detto (40 animali adulti; 64 girini e 64 individui giovani).

Queste osservazioni confermano che tra i Vertebrati inferiori anche gli Anfibi presentano emoglobine con proprietà differenti a seconda della epoca del loro sviluppo.

Già nei Ciclostomi (*Petromyzon planeri*) (Adinolfi e Chieffi, 1958; Adinolfi, Chieffi e Siniscalco, 1959) [7-8] sono state differenziate Hb di tipo adulto e di tipo larvale.

Anche nei Pesci Selaci e Teleostei (Manwell, 1957, 1958) [9-10-11] sono state osservate Hb con caratteristiche differenti in animali allo stadio adulto e allo stadio embrionale.

Il momento in cui le Hb larvali e embrionali sono sostituite da quelle di tipo adulto sembra coincidere con variazioni delle condizioni ambientali o con un particolare periodo della metamorfosi della specie osservata.

Nel caso degli Anfibi, come abbiamo detto, questa fase di transizione coincide con l'epoca in cui alla respirazione di tipo bronchiale subentra quella di tipo polmonare. Non è possibile allo stato attuale interpretare il significato di questa singolare coincidenza ed attribuire ad emoglobine che hanno comportamento elettroforetico diverso, proprietà funzionali differenti in stretto rapporto con la metamorfosi o con il variare dell'*habitat*.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. WALD, *The Harvey Lectures*, N. Y., 1945.
- [2] F. H. MCCUTCHEON, « J. Cell. and Comp. Physiol. » 8, 63-81 (1936).
- [3] A. RIGGS, « J. Gen. Physiol. » 35, 23-40 (1951).
- [4] H. C. DESSAUER, W. FOX, J. R. RAMIREZ, « Arch. Bioch. Bioph. », 71, 11-16 (1957).
- [5] M. POULIK, « Nature », 180, 1477-1478 (1957).
- [6] E. WITSCHI, *Development of Vertebrates*, Philadelphia 1956.
- [7] M. ADINOLFI, G. CHIEFFI, « Nature » 182, 730 (1958).
- [8] M. ADINOLFI, G. CHIEFFI, M. SINISCALCO, « Nature », 184, 1325-1326 (1959).
- [9] C. MANWELL, « Science », 126, 1175-1176 (1957).
- [10] C. MANWELL, « Science », 127, 592-593 (1958).
- [11] C. MANWELL, « Physiol. Zool. », 31, 93-100 (1958).

Biologia (Microbiologia). — *Azione inapparente degli antibiotici su alcuni germi così detti resistenti, rivelabile con i fagi, e sinergismo antibiotico-fago* (*). Nota di GIUSEPPE PENSO e VITTORIO ORTALI, presentata (**) dal Corrisp. D. MARTOTA.

È notorio che ceppi di microrganismi poco o niente sensibili, *in vitro*, a un determinato antibiotico, sono invece qualche volta sensibili, *in vivo*, allo stesso antibiotico.

Evidentemente, *in vivo*, entrano in azione nuovi fattori che permettono all'antibiotico di agire; ed infatti, mentre *in vitro* il rapporto è limitato alla interazione tra germe e antibiotico, *in vivo* tale rapporto è più complesso entrando nel giuoco un terzo fattore, il paziente.

Partendo da questa considerazione, abbiamo voluto vedere che cosa succedesse *in vitro* aggiungendo ai due fattori classici - germe e antibiotico - un terzo fattore vivo capace di agire sul germe; abbiamo così introdotto nell'antibiogramma un batteriofago, scegliendone uno la cui azione, sopra il germe in esame, si manifestasse soltanto ad altissima concentrazione, e adoperandolo a concentrazioni basse e quindi inattive sul germe stesso.

Ricorderemo a tal proposito che un batteriofago, titolato su diversi ceppi di una stessa specie sensibile, può dare una serie di risultati notevolmente differenti tra loro. A titolo di esempio citeremo il caso di un nostro fago antistafilococcico (ceppo anti Vuitton) il quale, titolato sullo *Staphylococcus pyogenes* ceppo Vuitton dà placche sino alla 10^{-8} , mentre titolato sul ceppo Stafilo 5 ne dà soltanto sino alla 10^{-5} .

Adoperando il fago anti Vuitton diluito alla 10^{-7} sullo stafilo 5 saremo perciò sicuri di non avere alcuna azione rivelabile, mentre la stessa diluizione sarà ancora titolabile sullo stafilococco Vuitton.

Le nostre esperienze le abbiamo condotte appunto con il fago anti Vuitton, con lo Stafilococco 5 (che è un ceppo resistente, *in vitro*, a molti antibiotici usati in clinica) e con questi stessi antibiotici.

Preparavamo allo scopo, in una o più capsule di Petri, un agar molle (15 cm^3 di « Nutrient broth » Difco con lo 0,7 % di agar) contenente in sospensione il germe prescelto (cm^3 0,5 di una coltura in brodo di 24 ore) e il fago (cm^3 0,5 di una emulsione fagica al titolo prescelto). Appena l'agar si solidificava, mettevamo sulla sua superficie dischi di carta imbevuti ognuno con un differente antibiotico, e ponevamo il tutto in termostato per 24 ore, completando l'esperienza con una serie di controlli costituiti da piastre contenenti solo germi e fago e da piastre contenenti solo germi e antibiotici.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Superiore di Sanità.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

Nelle piastre controllo contenenti solo germi e fago non si avevano placche di lisi, in quelle contenenti solo germi e antibiotici si avevano aloni di inibizione soltanto intorno agli antibiotici attivi.

Nelle piastre contenenti i tre elementi (germi, fago e antibiotici) si osservavano o aloni più vasti intorno agli antibiotici attivi (la maggiore ampiezza degli aloni era dovuta a una corona di piccole aree fagiche addensate là dove l'antibiotico apparentemente non agiva più), o anelli di placche fagiche intorno agli antibiotici inattivi (vedi fig. 1).

Da questa osservazione – dimostrasi vera per tutte le specie microbiche da noi sinora saggiate – stafilococchi, escherichie, salmonelle, shigelle, pseudomonas – si può concludere che un batteriofago parzialmente inattivo diventa attivo allorché il germe omologo ha subito l'influenza anche inapparente di un antibiotico.

Questa azione non è dovuta a mutazione né del fago né del germe, in quanto che il fenomeno non è trasmissibile, ma è piuttosto da attribuirsi a una specie di « preparazione » del germe da parte dell'antibiotico, preparazione che rende il germe sensibile al fago. Tale « preparazione » è probabilmente costituita dalle alterazioni che gli antibiotici notoriamente arrecano alla parete cellulare dei germi, alterazioni che, pur non interferendo sul metabolismo e sulla moltiplicazione dei germi, danno al fago la possibilità di essere adsorbito dal batterio, fatto che – prima che intervenisse l'antibiotico – non si avverava.

Da queste nostre osservazioni si possono perciò trarre due conclusioni:

1° un batteriofago parzialmente inattivo diventa attivo allorché il germe omologo ha subito l'influenza anche inapparente di un antibiotico (sinergismo antibiotico-fago);

2° alcuni antibiotici esercitano sui germi una certa azione non rivelabile col comune antibiogramma ma rivelabile soltanto in presenza di batteriofagi parzialmente inattivi (antibiofagogramma).

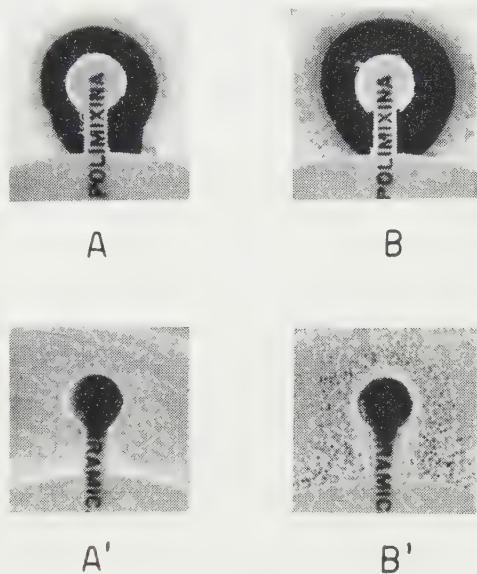


Fig. 1.

- A Stafilococco sensibile alla polimixina.
- B Lo stesso stafilococco in presenza di polimixina e fago omologo parzialmente inattivo: l'alone d'inibizione ha un diametro maggiore e intorno all'alone stesso un anello di placche fagiche (sinergismo fago-antibiotico).
- A' Stafilococco resistente alla tetracina.
- B' Lo stesso stafilococco in presenza di tetracina e fago omologo parzialmente inattivo: intorno all'antibiotico si forma un anello di placche fagiche (antibiofagogramma).

Biologia. — *Attività catalasica prima e dopo la fecondazione in uova di Paracentrotus lividus* (*). Nota di GILBERTO PIMPINELLI, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

Nel corso di numerose ricerche compiute sulle attività enzimatiche delle uova di echinodermi prima e dopo la fecondazione, particolare interesse è stato rivolto da vari sperimentatori ai fermenti respiratori e tra l'altro alla attività catalasica di tale materiale. In tale campo i ricercatori hanno ottenuto, di volta in volta, risultati profondamente discordanti, imputabili certamente a diversi fattori sperimentali, sì che sono stato indotto ad eseguire delle ricerche, nel tentativo di porre ordine a tale complessa e controversa questione.

Oggetto delle mie esperienze è stato quello di studiare innanzi tutto il comportamento dell'attività catalasica prima e dopo la fecondazione in uova di *Paracentrotus lividus*.

Ricerche in tal senso sono già state compiute da altri AA. LYON E. P. ⁽¹⁾ ha dimostrato in uova di *Toxopneustes* e *Arbacia* un aumento dell'attività catalasica dopo circa tre minuti dall'aggiunta dello sperma; essa raggiunge un massimo in circa venti minuti e in periodi successivi non è più dimostrabile alcun altro notevole aumento.

AMBERG S. e WINTERNITZ M. C. ⁽²⁾ non hanno osservato alcun cambiamento dell'attività catalasica dopo la fecondazione.

Al contrario una diminuzione è stata dimostrata da DOYLE Wm. L. ⁽³⁾ in uova di *Psammechinus miliaris*.

Anche DEUTSCH H. F. e GUSTAFSON T. ⁽⁴⁾, conducendo esperimenti su uova di *Psammechinus miliaris*, hanno constatato una notevole diminuzione dell'attività catalasica dopo otto-dieci ore dalla fecondazione; dopo tale periodo l'attività rimane più o meno costante.

Naturalmente è opportuno ricordare qui che, dopo la fecondazione, nelle uova di riccio di mare è concordemente ammesso verificarsi un notevole incremento nei processi ossidativi, sì che il mio intento è stato quello di studiare se ci fosse una relazione tra attività catalasica e processi ossidativi in generale e interpretare i risultati ottenuti alla luce delle teorie dell'ossi-

(*) Lavoro eseguito sotto la direzione del prof. Aldo Spirito presso il Centro di Biologia del C. N. R. della Stazione Zoologica di Napoli, diretto dal prof. Giuseppe Montalenti, al quale mi è grato porgere il mio più vivo ringraziamento per la concessione di una borsa di studio.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) E. P. LYON, «The Am. J. of physiol.», 25, 199 (1909).

(2) S. AMBERG and M. C. WINTERNITZ, «J. of Biol. Chem.», 10, 295 (1911).

(3) WM. L. DOYLE, «J. of Cell. and Comp. physiol.», 11, 291 (1938).

(4) H. F. DEUTSCH and T. GUSTAFSON, «Arkiv för Kemi», Band 4, nr. 11, 221 (1952).

foro (Spirito⁽⁵⁻⁶⁾), secondo la quale la catalasi è un vettore di ossigeno più o meno impegnato in particolari condizioni naturali o sperimentalmente provocate.

Per raggiungere tale intento è stato però necessario che io conducessi i miei esperimenti con H_2O_2 a due diversi pH (7 e 2,2), come già hanno fatto altri ricercatori della scuola di Spirito, perché mentre il pH 7 permette di dosare l'attività catalasica totale relativa al materiale in esame, il pH fortemente acido ci permette di rilevare le variazioni dell'attività catalasica conseguenziali al fattore biologico in esame (nel mio caso la fecondazione) (Bondi⁽⁷⁻⁸⁻⁹⁾).

Per il dosaggio dell'attività catalasica ho usato la tecnica gas-volumetrica di Burge modificata dal Friggeri⁽¹⁰⁾.

Le gonadi femminili di *Paracentrotus lividus* erano da me collocate in acqua di mare, onde permettere la fuoriuscita delle uova mature, che poi filtravo e lavavo tre o quattro volte con abbondante acqua di mare, per allontanare qualsiasi materiale estraneo. La sospensione di uova così ottenuta veniva concentrata per centrifugazione; da essa poi venivano fatti quattro prelievi di cc 0,3 ciascuno, di cui due di essi erano usati per la fecondazione prima di procedere al dosaggio dell'attività catalasica.

Lo sperma era da me prelevato con lo stesso metodo, indi diluito in maniera opportuna prima di essere aggiunto alle uova da fecondare⁽¹¹⁾. L'avvenuta fecondazione era rilevata al microscopio, controllando il sollevamento della membrana.

I risultati delle mie ricerche sono riportati nella seguente Tabella I. Le cifre si riferiscono a cc di O_2 liberati dall' H_2O_2 ⁽¹²⁾ per opera di una determinata quantità di uova (cc 0,3), identica per tutte e quattro le determinazioni di ogni esperienza.

Da questa tabella risulta in modo chiaro e univoco il fatto che con l'uso di H_2O_2 a pH 7 non è rilevabile alcuna differenza apprezzabile nella formazione di O_2 per opera di una stessa quantità di uova prima e dopo la fecondazione, laddove con H_2O_2 a pH 2,2 si mette in evidenza l'effetto di detta fecondazione che porta ad un aumento della formazione di O_2 con percentuali che vanno dal 29,41 % al 47,61 %.

(5) A. SPIRITO, «Med. Biol.», 1, 39 (1942).

(6) A. SPIRITO, «Soc. It. Progr. Sc.», Relaz. XXIX Riun. (1943).

(7) C. BONDI, «Riv. di Biol.», 43, 331 (1951).

(8) C. BONDI, «Boll. Soc. Ital. Biol. Sperim.», 28, 137 (1952).

(9) C. BONDI, «Riv. di Biol.», 44, 317 (1952).

(10) A. FRIGGERI, «Arch. Sc. Biol.», 26, 1 (1940).

(11) Naturalmente si è fatto in modo da adoperare una quantità di sperma tale che l'attività catalasica propria fosse praticamente non dosabile.

(12) L'acqua ossigenata, ottenuta mescolando una parte di peridolo Merck a 100 volumi con nove parti di acqua bidistillata, è stata impiegata nella misura di cc 20 per ogni determinazione.

Per ottenere i due pH sono stati usati acido citrico e fosfato bisodico nei rapporti indicati nella serie di McIlvaine.

Le esperienze sono state condotte a temperatura ambiente (18-20°C). I valori riportati nella tabella si riferiscono alle letture eseguite a fine reazione.

TABELLA I.

N. delle esperienze	H ₂ O ₂ a pH 7		H ₂ O ₂ a pH 2,2		
	Uova vergini	Uova fecondate	Uova vergini	Uova fecondate	Differenza in %
I	22	21,7	3,4	4,5	+ 32,35
II	21,25	21,25	3,3	4,6	+ 42,42
III	19	18,7	3	4,2	+ 40
IV	35	34,2	3,2	4,5	+ 40,62
V	18,3	18,3	3	4,3	+ 43,33
VI	21,5	21	3,4	4,4	+ 29,41
VII	21,9	21,4	3,9	5,6	+ 43,30
VIII	20,2	20	2,1	3,1	+ 47,61
IX	19,5	19,5	3,1	4,5	+ 45,16
X	24,2	24,2	3,3	4,4	+ 33,33
XI	31	30,5	4,7	6,5	+ 38,29
XII	23	23	4	5,8	+ 45
XIII	29	28,8	4,9	7	+ 42,85
XIV	24	23,5	4,3	5,9	+ 34,88
XV	20	19,7	3,7	5,2	+ 40,53
XVI	33,5	33	4,2	6	+ 42,85
XVII	50	50	5,6	7,7	+ 37,50
XVIII	82	80	7,9	11,4	+ 44,30
XIX	25	24,7	4,2	5,9	+ 40,47
XX	20,5	20,5	3,6	5	+ 38,88

Abbiamo visto come i dati bibliografici relativi alle ricerche compiute intorno all'attività catalasica delle uova di riccio di mare prima e dopo la fecondazione siano discordanti, ma tale discordanza ora si può spiegare — sulla base dei miei risultati — per il fatto che gli Autori precedenti hanno sperimentato spesso senza tener in alcun conto il pH dell'acqua ossigenata adoperata. Le mie esperienze, condotte invece a due diversi pH (7 e 2,2), hanno dimostrato ancora una volta la necessità di adoperare un pH acido quando si voglia mettere in evidenza l'azione di un fattore biologico o di un intervento sperimentale sull'attività catalasica, sì come aveva dimostrato ampiamente il Bondi.

In un prossimo lavoro in esteso riferirò ancora di altri dati ottenuti a tempi vari dopo la fecondazione ed esporrò alcune considerazioni sul significato dei risultati ottenuti, inquadrandoli anche nel più vasto campo dei fenomeni respiratori rilevati sullo stesso materiale.

Biologia. — *Sulla determinazione e morfogenesi dell'abbozzo cardiaco della Rana esculenta* (*). Nota di ALDO ROSSI ed EMILIA CATALDI, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

È noto che negli Anfibi l'abbozzo del cuore è precocemente determinato durante le prime fasi dello sviluppo embrionale, tuttavia tale determinazione avviene in stadi differenti per gli Anuri e per gli Urodeli. Dalle ricerche di espianto eseguite da Ekman (1929) [1] risulta che l'abbozzo cardiaco della *Rana fusca* si determina intorno allo stadio di fine gastrula, mentre dalle ricerche di Bacon (1945) [2] risulta che l'abbozzo cardiaco dell'*Amblystoma punctatum* è già determinato allo stadio di tappo vitellino. Il ritmo cardiaco è differente nei due ordini di Anfibi. Cotronei (1932) [3] ha osservato nei trapianti xenoplastici di abbozzi di Anuri su Urodeli, che il cuore di *Rana esculenta*, non connesso anatomicamente con il cuore di *Triton taeniatus*, mantiene inalterato il ritmo cardiaco della propria specie.

Secondo Ekman (1927 [4]–1929) l'abbozzo cardiaco degli Anuri si determina progressivamente in quanto ha osservato che asportando abbozzi cardiaci presuntivi allo stadio di fine gastrula si sviluppano solo vescicole pulsanti senza curvatura; mentre espiantando abbozzi cardiaci allo stadio di pieghe neurali aperte e di pieghe neurali saldate, si sviluppano cuori pulsanti con curvatura.

Al contrario Bacon (1945) ha osservato negli Urodeli che l'abbozzo cardiaco è già completamente determinato fin dallo stadio di tappo vitellino medio perché dagli espianti eseguiti a questo stadio si sviluppano cuori pulsanti già con normali curvature e concamerazioni. Bacon ha fatto presente però che per ottenere un maggior grado di differenziamento dell'abbozzo cardiaco espantato è necessario isolare una maggiore quantità di mesoderma e creare condizioni osmotiche ottimali.

Analoga osservazione è stata fatta da Stöhr (1924) [5] il quale ha notato che tanto maggiore è la quantità del mesoderma e dell'entoderma asportato insieme al mesoderma dell'abbozzo cardiaco e tanto maggiore è lo sviluppo del cuore espantato. Anche Goerttler (1928) [6] ha dimostrato l'importanza del mesoderma sullo sviluppo del cuore nei primi stadi dello sviluppo embrionale degli Anfibi.

Nel presente lavoro abbiamo voluto verificare, con il metodo del trapianto omoplastico, se l'abbozzo cardiaco di un Anfibio anuro, la *Rana esculenta* messo nelle condizioni di poter usufruire di un insieme di condizioni ambientali simili alle proprie, è capace di differenziarsi completamente fin dalle prime fasi della sua determinazione. Contemporaneamente abbiamo

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata « G. B. Grassi » dell'Università di Roma, con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

ricercato se la determinazione dell'abbozzo cardiaco di questo Anfibio anuro, avviene più precocemente dello stadio di fine gastrula.

Gli abbozzi del cuore della *Rana esculenta* sono stati asportati dallo stadio di primo solco falciforme fino allo stadio di bottone codale. Gli abbozzi prelevati sono stati quindi trapiantati sul fianco destro di un embrione della stessa specie, allo stadio di bottone codale.

Le operazioni sono state eseguite in soluzione fisiologica Ringer con Elkosin CIBA all'1°/100. I portatori sono stati fissati in Bouin acetico; le sezioni seriate di 10 μ sono state colorate con ematossilina-eosina. Per lo studio dei cuori trapiantati è stata necessaria la loro ricostruzione su cartoncino calibrato, il cui spessore è stato preso in base alla formula μI , dove μ sono i micron dello spessore delle sezioni seriate ed I l'ingrandimento considerato. Infine gli stadi di sviluppo degli embrioni di *Rana esculenta* sono stati classificati in base alle tavole di Shumway (1940) [7] sulla *Rana pipiens*.

Dagli abbozzi presuntivi del cuore prelevati agli stadi 10 e 11, corrispondenti rispettivamente al primo solco falciforme e all'inizio della formazione del tappo vitellino, in nessun caso si è sviluppato un cuore.

Dagli abbozzi cardiaci asportati invece allo stadio 12, tappo vitellino medio, in un caso su nove presi in esame, si è sviluppata una struttura vescicolare ripiena di emazie (fig. 1). Questa vescicola risulta cefalicamente a fondo cieco, mentre caudalmente si prolunga in un sottile vaso, che riducendosi sempre più di calibro, scompare fra i tessuti del portatore. Facendo l'esame macroscopico del portatore vivo non si è visto pulsare tale vescicola nella zona del trapianto.

Allo stadio 13, corrispondente alla fine gastrula, sono state eseguite complessivamente 15 operazioni. Macroscopicamente in due casi si è osservato un cuore pulsante nella zona del trapianto (portatori fissati 14 giorni dopo l'operazione).

Dall'esame microscopico e dalla ricostruzione di uno dei due cuori, risulta che si è formato un breve cono arterioso, un ventricolo senza trabecolatura interna, un atrio piuttosto piccolo e di volume inferiore a quello del ventricolo; individuabile è il seno venoso. Si è formata la torsione atrio-ventricolare (figg. 2 e 7). Nell'altro caso, il cuore presenta un inizio di torsione atrio-ventricolare; si è sviluppato un rudimentale cono arterioso. Il ventricolo un pò più grande dell'atrio, presenta un discreto sviluppo della trabecolatura interna (figg. 3, 4 e 8). In ambedue i casi il cuore non ha preso rapporti diretti con il sistema vasale del portatore.

Sono stati asportati inoltre abbozzi cardiaci da embrioni allo stadio 14, corrispondente allo stadio di pieghe neurali. In tre casi su venti, si sono osservati cuori pulsanti nella zona del trapianto. All'esame microscopico solo in due casi si è individuato un cuore strutturalmente organizzato. In ambedue i casi il cuore presenta la torsione atrio-ventricolare e un cono arterioso discretamente sviluppato. Mentre uno dei due cuori presenta un ventricolo con trabecolatura interna e un atrio con grandezza simile a quella del ventricolo (fig. 9 - portatore fissato 12 giorni dopo l'operazione), l'altro

cuore ha il ventricolo senza trabecolatura interna, l'atrio molto piccolo e il seno venoso rudimentale (figg. 5 e 10 – portatore fissato 22 giorni dopo l'operazione). In ambedue i casi non si sono realizzate dirette connessioni fra i cuori trapiantati e il sistema vasale del portatore.

Infine sono stati trapiantati abbozzi cardiaci asportati allo stadio 16, corrispondente allo stadio di bottone codale; sono state eseguite solo due operazioni e in un solo caso si è osservato un cuore pulsante nella zona del trapianto. All'esame microscopico si è osservato tuttavia che si sono formati ambedue i cuori trapiantati.

Il cuore non pulsante manca dell'atrio (fig. 11); è intuibile che questa è la causa dell'immobilità del cuore. Si è formato il cono arterioso e il ventricolo, con la trabecolatura interna (portatore fissato 32 giorni dopo l'operazione). Nel secondo caso il cuore presenta la torsione atrio-ventricolare; il ventricolo manca della trabecolatura interna; discretamente differenziato è il cono arterioso (figg. 6 e 12). Anche in questi due casi non si sono formate connessioni dirette con il sistema vasale del portatore.

In tutti i casi presi in esame, i cuori trapiantati hanno raggiunto una grandezza inferiore a quella dei cuori dei controlli normali. Il limitato accrescimento volumetrico è senza dubbio dovuto alla mancanza di un'attiva circolazione; infatti in nessun caso preso in esame si è realizzata l'unione diretta fra il sistema circolatorio del portatore con i cuori trapiantati. Già Stöhr (1925) [8] ha osservato che la grandezza di un cuore è dipendente dalla quantità di sangue in esso circolante e non dalla sua capacità di contrarsi. L'autore ha osservato a tal proposito che se un cuore viene lasciato in posizione normale ma contemporaneamente lo si esclude dalla sua circolazione, si ottiene ugualmente un cuore di struttura normale, però le sue dimensioni sono tanto più piccole quanto minore è la quantità di sangue che lo attraversa.

Dalla descrizione dei dati ottenuti risulta che fin dallo stadio di fine gastrula l'abbozzo cardiaco di *Rana esculenta* si può differenziare in un cuore pulsante con torsione atrio-ventricolare e costituito dei suoi elementi strutturali essenziali. Ekman (1927) ha osservato invece che allo stadio di fine gastrula l'abbozzo cardiaco di *Rana fusca* espianato, si sviluppa come vescicola pulsante senza curvatura; solo da abbozzi cardiaci asportati in stadi successivi ha ottenuto lo sviluppo di cuori pulsanti con curvatura.

Il maggior grado di differenziamento del cuore di *Rana esculenta* osservato nelle nostre esperienze rispetto a quello descritto da Ekman per la *Rana fusca*, può essere dovuto sia a differenze caratteristiche di specie, sia alle diverse condizioni sperimentali con cui è stata studiata la determinazione e la morfogenesi degli abbozzi cardiaci dei due Ranidi. Ekman ha studiato infatti lo sviluppo del cuore di *Rana fusca* eseguendo espianati di abbozzi cardiaci in soluzione fisiologica salina, mentre nelle nostre esperienze gli abbozzi cardiaci sono stati trapiantati su un portatore della stessa specie.

Gli abbozzi cardiaci trapiantati trovano nel portatore un ambiente simile al proprio e quindi condizioni favorevoli al loro differenziamento; queste

condizioni ottimali di sviluppo non sono facilmente realizzabili eseguendo invece espianti di abbozzi cardiaci in soluzione fisiologica salina. Già Stöhr (1924) e Bacon (1945) hanno notato che per ottenere un maggior differenziamento dell'abbozzo cardiaco in espianto è necessario metterlo in condizioni osmotiche ottimali e di fornirlo di un supporto di cellule mesodermiche ed entodermiche. Secondo Bacon (1945) anche l'entoderma del pavimento dell'archenteron ha importanza nella morfogenesi del cuore; infatti asportando un lembo di entoderma dell'archenteron si formano due cuori, uno per ognuno dei lati dell'area asportata.

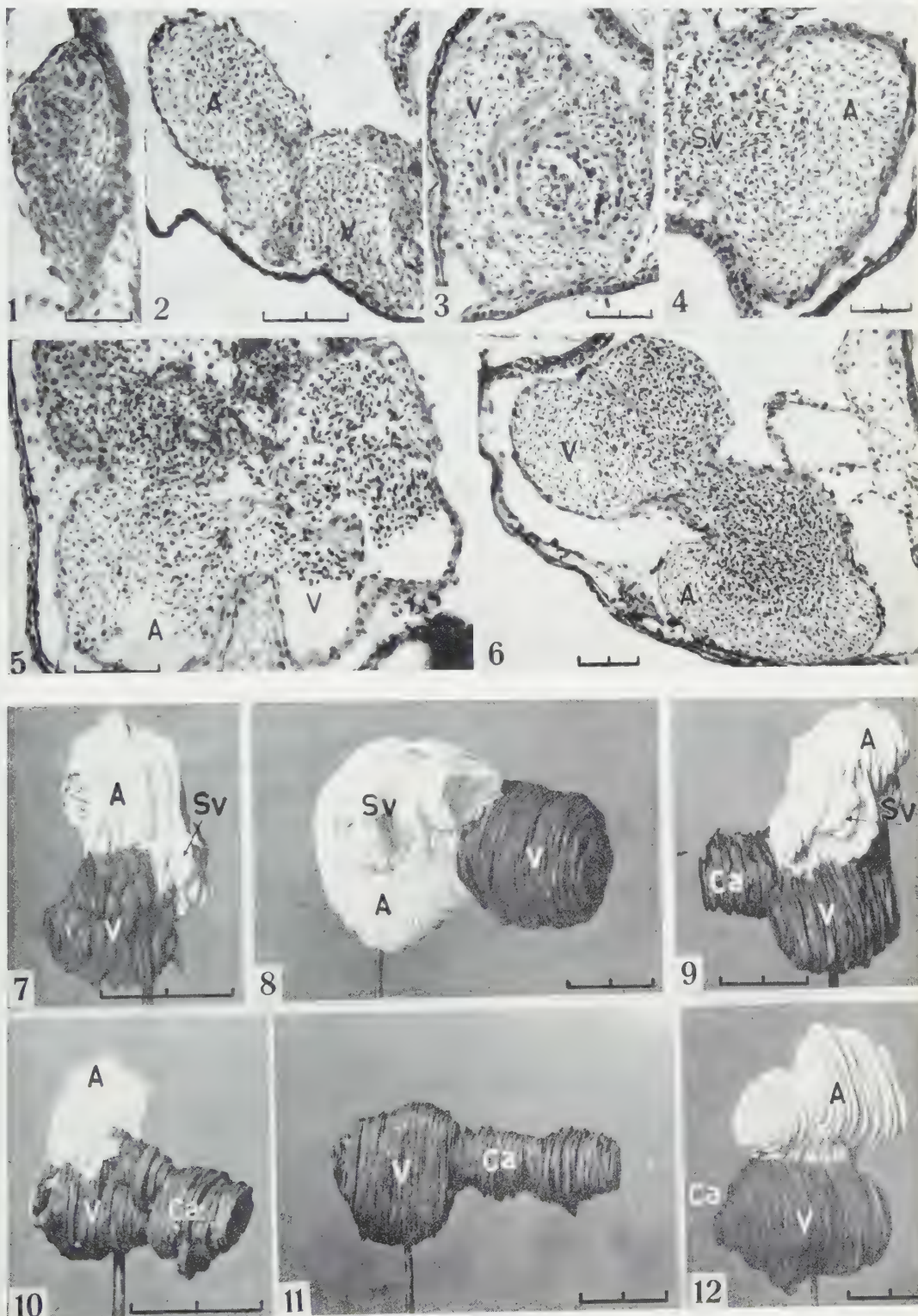
Come è stato sopra detto, nelle nostre esperienze in nessun caso si è sviluppato un cuore strutturalmente organizzato da abbozzi cardiaci di *Rana esculenta* asportati prima dello stadio di fine gastrula. Solo da abbozzi cardiaci asportati allo stadio di tappo vitellino medio si è formato in un caso, su nove presi in esame, una vescicola a fondo cieco; questa vescicola non pulsante, ha la forma di un vaso di calibro decrescente in direzione cefalo-caudale.

La bassa percentuale di casi positivi e lo scarso sviluppo dell'abbozzo cardiaco asportato allo stadio di tappo vitellino medio, fanno pensare che a questo stadio la determinazione del cuore della *Rana esculenta* sia già in atto. Tale determinazione diventa invece definitiva allo stadio di fine gastrula perché gli abbozzi cardiaci asportati a questo stadio si differenziano in cuori pulsanti con torsione atrio-ventricolare.

Si può concludere quindi che l'abbozzo cardiaco della *Rana esculenta* si determina progressivamente in un breve periodo dello sviluppo embrionale (tappo vitellino medio - fine gastrula); a partire dallo stadio di fine gastrula è capace di differenziarsi in un cuore pulsante morfologicamente differenziato nei suoi elementi strutturali essenziali.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. EKMAN, *Experimentelle Untersuchungen über die früheste Herzentwicklung bei Rana fusca*, « Arch. Entw. mech. », 116, 327 (1929).
- [2] R. L. BACON, *Self-differentiation and induction in the heart of Amblystoma*, « J. Exp. Zool. », 98 87 (1945).
- [3] G. COTRONEI, *Osservazioni preliminari sui trapianti di abbozzi di cuore tra Anuri e Urodeli*, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (serie VI), 15, 901 (1932).
- [4] G. EKMAN, *Einige experimentelle Beiträge zur frühesten Herzentwicklung bei Rana fusca*, « Ann. Acad. Sci. Fenn. », Ser. A, 27, 1 (1927).
- [5] PH. STÖHR jr., *Experimentelle Studien an embryonalen Amphibienherzen. - I. Über Explantation embryonaler Amphibienherzen*, « Arch. Entw. mech. », 102, 426 (1924).
- [6] K. GOERTTLER, *Die Bedeutung der ventrolateralen Mesodermbezirke für die Herzanlage der Amphibienkeime*, « Anat. Anzeig. Ergänzungsheft. », 66, 132 (1928).
- [7] W. SHUMWAY, *Stages in the normal development of Rana pipiens. - I. External form*, « Anat. Rec. », 78, 139 (1940).
- [8] PH. STÖHR jr., *Experimentelle Studien an embryonalen Amphibienherzen. - III. Über die Entstehung der Herzform*, « Arch. Entw. mech. », 106, 409 (1925).



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

- Fig. 1. - Sezione microscopica di vescicola non pulsante e senza torsione atrio-ventricolare. Trapianto di abbozzo cardiaco asportato allo stadio di tappo vitellino medio.
- Figg. 2 e 7. - Sezione microscopica e ricostruzione di cuore pulsante, con torsione atrio-ventricolare. Trapianto di abbozzo cardiaco asportato allo stadio di fine gastrula.
- Figg. 3, 4 e 8. - Sezioni microscopiche e ricostruzione di cuore pulsante con inizio di torsione atrio-ventricolare. Trapianto di abbozzo cardiaco asportato allo stadio di fine gastrula.
- Figg. 9 e 10. - Ricostruzione di cuori pulsanti con torsione atrio-ventricolare. Trapianti di abbozzi cardiaci asportati allo stadio di pieghe neurali.
- Fig. 5. - Sezione microscopica del cuore rappresentato nella fig. 9.
- Fig. 11. - Ricostruzione di cuore non pulsante, senza l'atrio.
- Fig. 12. - Ricostruzione di cuore pulsante con torsione atrio-ventricolare. Trapianto di abbozzi cardiaci asportati allo stadio di bottone codale.
- Fig. 6. - Sezione microscopica del cuore rappresentato nella fig. 12.

ABBREVIAZIONI. - A = atrio; Ca = cono arterioso; Sv = seno venoso; V = ventricolo.

Ogni unità della scala in calce alle microfotografie (figg. 1-6) è uguale a 50μ , mentre ogni unità della scala in calce alle ricostruzioni (figg. 7-12) è uguale a 100μ .

Biologia marina. — *Sulla produttività dell'Alta laguna veneta.*
Nota di ARISTOCLE VATOVA, presentata (*) dal Socio A. GHIGI.

Uno dei compiti più importanti dell'idrobiologia consiste nello studio della produttività in sostanza organica ossia in carbonio organico delle acque. Nel 1958-59 abbiamo eseguito mensilmente determinazioni sulla produttività delle acque nell'Alta laguna veneta tanto ad alta che a bassa marea mediante carbonio radioattivo o C^{14} seguendo il noto metodo di Steemann Nielsen (1952).

Prima di procedere all'esame dei risultati ottenuti è necessario premettere qualche notizia sulle condizioni idrografiche della laguna veneta, quali risultano da recenti ricerche. Attraverso i tre porti-canali entra in laguna con l'alta marea acqua più salsa e povera di sali nutritivi, per ritornare con la bassa marea in mare aperto \pm alterata: difatti risulta meno salsa, inquinata e carica di sali nutritivi, che attraverso complessi processi enzimatici, batterici, ossidativi e riduttivi derivano dalla decomposizione e successiva parziale mineralizzazione dei liquami e dei detriti organici d'ogni genere, provenienti dalla città di Venezia coi suoi 173.000 abitanti e dai centri minori.

Le condizioni idrografiche dell'Alta laguna ed in particolare la concentrazione dei sali nutritivi, variano di continuo poiché s'imperniano sul grandioso ed incessante fenomeno delle correnti di marea entranti ed uscenti, molte notevoli ed impetuose a cavallo della massima fase di marea e specialmente durante le sizigie (+ 50 e - 50 cm sul livello medio) o con maree eccezionali.

Nell'andamento della temperatura, della salinità e dell'ossigenazione si può constatare tanto ad alta quanto a bassa marea un ciclo stagionale, che non si verifica invece nella concentrazione dei sali nutritivi, poiché il loro afflusso è continuo. La temperatura delle acque lagunari è soggetta ad oscillazioni più accentuate che in mare aperto (T. media 6-25°C) e la salinità viene influenzata a marea entrante dagli apporti dei fiumi, che defluiscono nell'Alto Adriatico, a marea uscente dai tributi d'acqua dolce, che si scaricano in laguna (S. media 32-34,9‰). L'acqua di laguna poco profonda e in quasi continuo movimento risulta ben ossigenata (101-105‰), eccettuati i canali di Venezia dove l'ossigenazione è più scarsa.

La concentrazione del fosforo inorganico è molto bassa a marea entrante (1-2 mg/m³), maggiore a marea uscente (1-4 e talora 17 mg/m³); nei canali di Venezia raggiunge invece 137-178 mg/m³ e nel Bacino Orseolo 154-288.

L'acqua di laguna è molto ricca in azoto ammoniacale, la cui concentrazione oscilla in media da 12-29 mg/m³ ad alta e da 18-112 a bassa marea; nei canali di Venezia, dove l'acqua è carica di sostanze organiche in decom-

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

posizione, raggiunge concentrazioni di $377-1069 \text{ mg/m}^3$. I nitriti sono sempre presenti e la loro concentrazione va da $3-7 \text{ mg/m}^3$ ad alta e da $4-25$ a bassa marea; nei canali, malgrado le elevate quantità di ammoniaca, da $35-37 \text{ mg/m}^3$. I nitrati oscillano da $33-37 \text{ mg/m}^3$ ad alta e da $52-71$ a bassa marea; il rapporto tra concentrazione ed ossigeno disciolto è ben evidente nei canali dove le massime concentrazioni si osservano nei mesi freddi con $94-105 \text{ mg/m}^3$, mentre d'estate si avrebbe una concentrazione di appena $5-25 \text{ mg/m}^3$, che coincide coi minimi di ossigeno.

I silicati infine presentano concentrazioni variabili, che stanno in relazione a marea entrante con gli apporti dei fiumi ed a marea uscente con le acque dolci, che si scaricano in laguna. Le concentrazioni medie sono di $214-440 \text{ mg/m}^3$ e nei canali di $742-753 \text{ mg/m}^3$, causa i maggiori afflussi di acqua dolce, ricca di silicati.

La trasparenza delle acque lagunari è scarsa, se anche maggiore con acque entranti, e scarsissima dopo maltempi, che provocano intorbidamenti dell'acqua. La trasparenza media, misurata con Disco Secchi, sarebbe alla Stazione dei Giardini di $1,4 \text{ m}$ a bassa e di $2,0 \text{ m}$ ad alta marea; per conseguenza l'ampiezza media dello strato fotosintetico (calcolata moltiplicando la trasparenza per il fattore 3,3) di $4,5$ rispettivamente di $6,4 \text{ m}$.

I campioni d'acqua per la determinazione della produttività vennero prelevati soltanto in superficie, sia per la scarsa ampiezza dello strato fotosintetico, sia per il quasi continuo rimescolamento dell'acqua dovuto alle correnti di marea, per cui non si dovrebbe verificare una stratificazione di fitoplancton. Inoltre la densità e la composizione del popolamento planctonico variano di continuo in un'acqua scorrente ora in un senso ora nell'altro. Riempite d'acqua 4 boccette di vetro neutro Jena da 125 cc ed aggiuntovi 1 cc di soluzione di $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, tre di esse venivano sospese per due ore nell'acqua a profondità di $0,2-1,0-2,0 \text{ m}$ e la quarta tenuta al buio per confronto, che è di grande importanza in acque inquinate e ricche di batteri.

Esaminando i dati ottenuti, risulterebbe che la produttività delle acque lagunari alla stazione dei Giardini (vedi fig. 1) cresce rapidamente sia ad alta che a bassa marea da 276 mg C/m^2 in marzo ad un massimo di 990 mg C/m^2 in agosto, quando la temperatura arriva in superficie al suo acme con $25,3^\circ\text{C}$ ad alta e $25,7^\circ$ a bassa marea. In settembre scende a 369 mg C/m^2 per raggiungere minimi di $29-133 \text{ mg}$ tra novembre e febbraio, quando la temperatura è in media di $7,3^\circ\text{C}$ ad alta e di $5,4^\circ$ a bassa marea, ma in annate particolarmente rigide può giungere anche a 0° .

Fattori prevalenti della produttività sarebbero dunque la temperatura dell'acqua e la durata dell'irradiazione solare, che è di circa 10 ore d'inverno e di circa $14-16$ ore d'estate; per conseguenza nel periodo primaverile-estivo vengono assimilati al massimo i sali nutritivi ed in particolare i fosfati e lo azoto nitrico, il cui apporto è continuo poiché provengono da quell'inesauribile miniera che sono la città di Venezia e le sue frazioni. Tra i primi di marzo e la fine di agosto la produttività delle acque è in media ad alta marea di 159 mg C/m^2 al dì ed a bassa marea di 478 mg C/m^2 , cioè tre volte maggiore

malgrado la minore ampiezza dello strato fotosintetico. Invece nei mesi freddi, cioè da ottobre a febbraio, la produttività di 45 mg C/m^2 a bassa marea sarebbe un po' inferiore a quella dell'alta marea, che è di 54 mg C/m^2 , ma in questi mesi l'acqua uscente è sempre più fredda di quella entrante, mentre tra aprile e settembre succede l'inverso. La minore temperatura dell'acqua a marea uscente influirebbe negativamente sulla produttività delle sue acque.

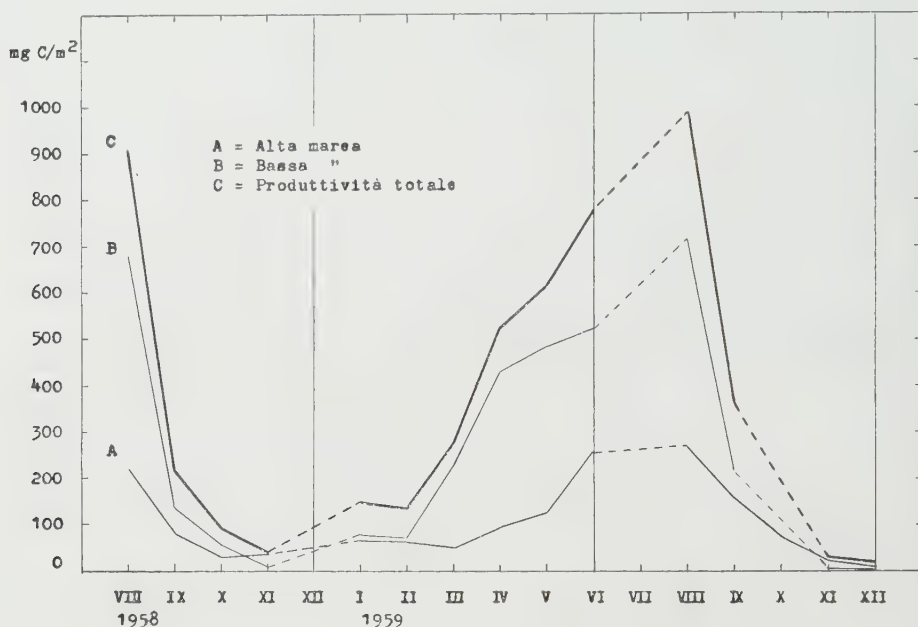


Fig. 1.

Per l'Alta laguna veneta la produttività annua sarebbe di 44 g C/m^2 con l'alta marea e di 111 g C/m^2 con la bassa marea; quella totale annua di 155 g C/m^2 (1959), dunque maggiore che in mare aperto, poiché ad esempio nelle acque danesi è di $56\text{--}66 \text{ g C/m}^2$ ed in quelle della Groenlandia di $29\text{--}98 \text{ g C/m}^2$. Durante le crociere della Galathea è stata constatata nell'Oceano Pacifico una produttività diurna di $0,10\text{--}0,19 \text{ g C/m}^2$ e nell'Oceano Atlantico di $0,14\text{--}0,19 \text{ g}$ (Steemann Nielsen).

Embriologia. — *Ulteriori ricerche sperimentali sulla formazione della bocca in Discoglossus pictus* (*). Nota di AURORA FAGONE, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

1. Con il metodo dei trapianti omoplastici e xenoplastici ho precedentemente ⁽¹⁾ analizzato i processi della meccanica dello sviluppo della bocca di *Discoglossus pictus*.

I risultati ottenuti possono compendiarsi come segue:

a) l'ectodema presuntivo boccale, da solo, trapiantato sul fianco di un embrione della stessa o di diversa specie, non è capace di dare origine ad alcun derivato boccale;

b) lo stesso risultato si ottiene dal trapianto di ectoderma ed entoderma boccale;

c) anche ectoderma + frammento di piega neurale frontale non porta a formazione di strutture boccali;

d) per avere una bocca completa, con apertura, labbra, dentelli e becco corneo, sono necessari contemporaneamente ectoderma ed entoderma boccali + un frammento di piega neurale frontale.

La piega neurale frontale fornisce il materiale cartilagineo che è l'induttore delle strutture boccali.

2. Com'è noto, le pieghe neurali contengono materiali vari: e probabilmente, come negli Urodeli ⁽²⁾, così anche negli Anuri le diverse porzioni di esse posseggono proprietà fisiologiche e induttive diverse.

Si è posta quindi la questione se altre porzioni della piega neurale, diverse da quella trasversa, siano capaci di indurre la formazione di una bocca o di strutture boccali. Allo scopo di risolvere questo problema furono eseguiti un certo numero di trapianti che comprendevano l'ectoderma ed entoderma presuntivi boccali combinati con porzioni diverse della piega neurale: precisamente porzioni laterali, come indicate nello schema della fig. 1.

MATERIALE E TECNICA.

Come precedentemente ⁽¹⁾, furono usati embrioni di *Discoglossus pictus* allo stadio di neurula a cresta largamente aperta. I trapianti furono tutti omoplastici.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Zoologia dell'Università di Palermo, sotto la direzione del prof. G. Reverberi.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) A. FAGONE, «Acta Embryol. Morphol. Exper.», 2, 133 (1959).

(2) S. HORSTADIUS, *The Neural Crests*, Oxford Univ. Press, 1950.

Le operazioni eseguite furono le seguenti (cfr. fig. 1):

a) ectoderma ed entoderma boccali + frammento n. 1 di piega neurale (Operazioni 38);

b) ectoderma ed entoderma boccali + frammento n. 2 di piega neurale (Operazioni 42);

c) ectoderma ed entoderma boccali + frammento n. 3 di piega neurale (Operazioni 30);

d) ectoderma ed entoderma boccali + frammento n. 4 di piega neurale (Operazioni 25).

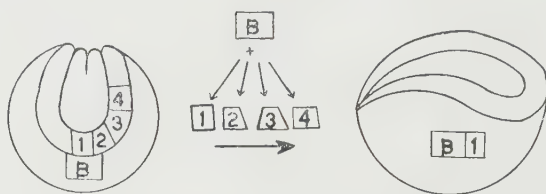


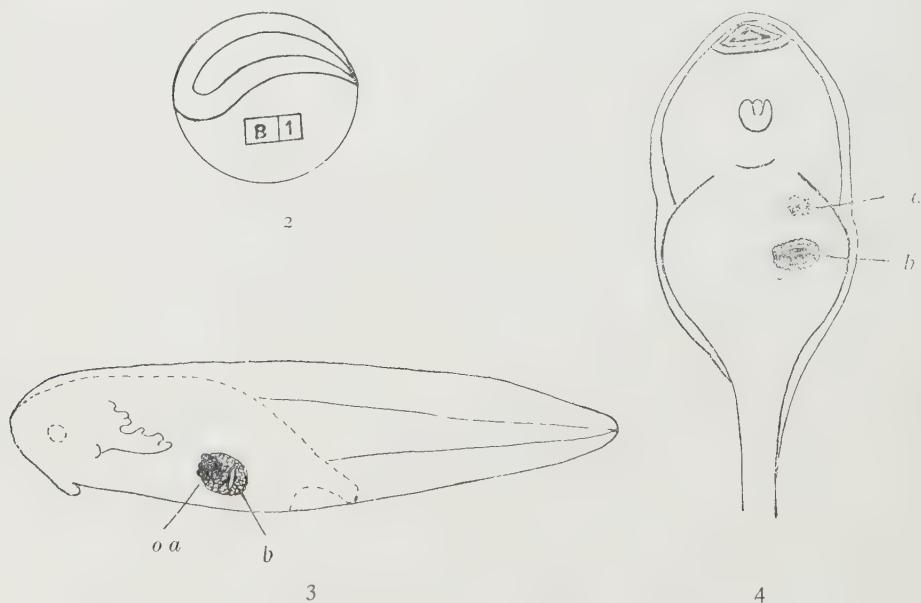
Fig. 1. - Schema delle operazioni.

B = ecto-entoderma boccale.

A) *Ectoderma ed entoderma presuntivi boccali + frammento di piega neurale n. 1.*

Questi esperimenti sono ripetizione di quelli eseguiti precedentemente ⁽¹⁾ e di cui fu data notizia.

Il trapianto attecchisce bene, e presto si solleva sulla circostante superficie dell'ospite; la prima struttura che vi si differenzia è un grosso organo



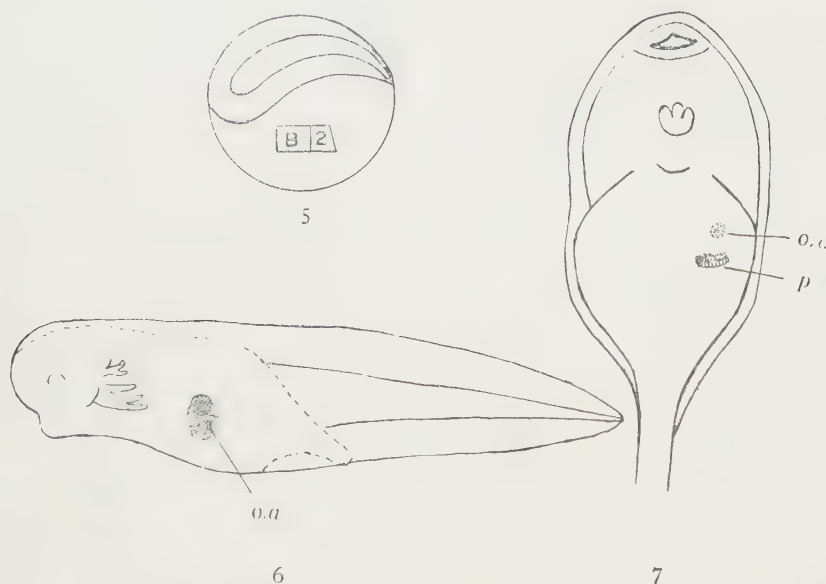
Figg. 2-4. - Trapianto di frammento di piega neurale n. 1 con ecto-entoderma boccale (B), sul fianco di una neurula.

In fig. 2 è rappresentato il trapianto; in fig. 3 il trapianto dopo 3 giorni e in fig. 4 lo stesso dopo 6 giorni.
b = bocca; o. a. = organo adesivo.

adesivo, pigmentato e funzionale. Successivamente compare la infossatura boccale, intorno a cui sono disposte le papille. Infine compaiono i dentelli e il becco corneo. Lo studio delle sezioni istologiche rivela, nel trapianto, denti cornei, pezzi cartilaginei e frammenti di sistema nervoso (figg. 2-4).

B) *Ectoderma ed entoderma presuntivi boccali + frammento di piega neurale n. 2.*

Il trapianto attecchisce bene. Dopo 48 ore si nota in esso un organo adesivo, il quale secerne abbondante muco.



Figg. 5-7. - Trapianto di frammento di piega neurale n. 2 con ecto-entoderma boccale (B) sul fianco di una neurula.

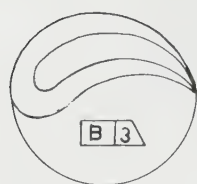
Fig. 5: trapianto; fig. 6: il trapianto dopo 4 giorni; fig. 7: il trapianto dopo 6 giorni.

o. a. = organo adesivo; *p* = papille.

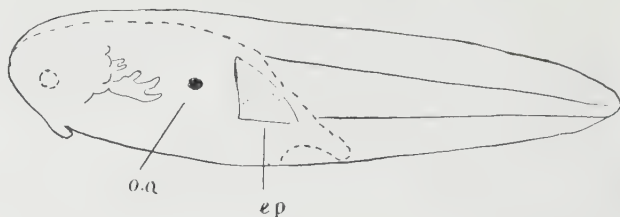
Successivamente la zona del trapianto si fa turgida; vi si differenziano gruppi isolati di papille e, a volte, di dentelli con disposizione sparsa ed irregolare; mai si forma una bocca normale e completa (figg. 5-7).

C) *Ectoderma ed entoderma presuntivi boccali + frammento di piega neurale n. 3.*

In questi trapianti si differenzia soltanto un piccolo organo adesivo; non si hanno mai strutture boccali. Il resto del trapianto dà origine a un epitelio indifferenziato che si distende perfettamente sulla superficie dell'ospite. Questo epitelio in seguito si riassorbe senza lasciare traccia alcuna (figg. 8, 9).



8



9

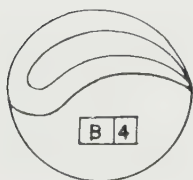
Figg. 8-9. - Trapianto di frammento di piega neurale n. 3 con ecto-entoderma boccale (B) sul fianco di una neurula.

Fig. 8: trapianto; fig. 9: il trapianto dopo 48 ore.

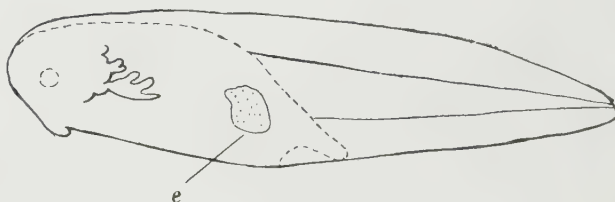
ep = epitelio; *o. a.* = organo adesivo

D) *Ectoderma, ed entoderma presuntivi boccali + frammento di piega neurale n. 4.*

Il trapianto attecchisce bene. Esso però si fonde con i tessuti limitrofi e dopo qualche giorno non si distingue più sul fianco dell'embrione. In alcuni casi sporadici si sono ravvisati frammenti di organo adesivo. Non si ebbe mai traccia di strutture boccali (figg. 10, 11).



10



11

Figg. 10-11. - Trapianto di frammento di piega neurale n. 4 con ecto-entoderma boccale (B) sul fianco di una neurula.

Fig. 10: trapianto; fig. 11: il trapianto dopo circa 48 ore.

e = epitelio.

CONCLUSIONI.

I risultati di questi esperimenti conducono a queste conclusioni:

a) solo i frammenti centrali della piega neurale *trasversa* sono capaci di indurre una bocca a spese dell'ectoderma e dell'entoderma presuntivi boccali;

b) i frammenti meno centrali della piega neurale *trasversa* posseggono ancora tale capacità, ma in maniera più limitata: con essi, infatti, l'ectoderma e l'entoderma presuntivi boccali non danno una bocca completa, ma solo alcune strutture boccali sparse e disordinate;

c) i frammenti delle pieghe neurali *lateral*i non posseggono la capacità di indurre strutture boccali dall'ectoderma e dall'entoderma presuntivi boccali.

La controprova di questi risultati sarà ulteriormente compiuta col metodo di sostituire frammenti centrali della piega neurale trasversa con frammenti laterali di pieghe neurali; e con trapianti xenoplastici. Fin d'ora appare però, che i diversi settori delle pieghe neurali posseggono capacità formative, e quindi anche induttive, diverse. Probabilmente la formazione della bocca è dovuta a una induzione esercitata dalle cartilagini strettamente boccali, e la capacità di dare origine a cartilagini specifiche boccali è posseduta esclusivamente dalle porzioni centrali della piega trasversa.

Al proposito ricordiamo che malformazioni e inibizioni più o meno grandi della bocca furono ottenute negli Anfibi anuri da Cotronei⁽³⁾ con trattamento con sali di Litio. Secondo l'autore il Litio inibisce soprattutto i movimenti delle cellule nervose del neurasse precordale: le malformazioni che si verificano nella regione boccale ne sono causalmente dipendenti.

(3) G. COTRONEI, « Riv. biol. », 3, 471 (1921).

COMMEMORAZIONI

Commemorazione del Socio Francesco Pentimalli

tenuta (*) dal Socio LUIGI CALIFANO

La figura scientifica di Francesco Pentimalli è del tutto singolare, inconfondibile, plasmata certamente dall'ambiente, ma sostanzialmente sviluppata su innata disposizione, secondo una linea del tutto particolare.

Di frequente, nella produzione di uno studioso è difficile distinguere dove finisce l'opera del Maestro e dove comincia la sua e così c'è da chiedersi se con altra guida e con altro indirizzo si sarebbe formata una personalità scientifica del tutto diversa dalla reale. Si tratta di individui il cui rendimento scientifico è spesso anche assai egregio ma per i quali si deve dire che l'ambiente e le circostanze ne hanno determinato il destino. Ve ne sono altri che il proprio destino l'hanno in se stessi, tali sono e tali sarebbero stati in ogni altro caso ed in ogni altra circostanza, ed è difficile, perciò, immaginarseli altrimenti con altri pregi o con altri difetti.

Tale fu Francesco Pentimalli che, allievo di Maestri straordinari, ne subì certamente l'influsso e ne assimilò di sicuro molto, ma che ne fu diverso perché aveva già in sé il suo destino ed io non posso immaginarlo differente da come fu anche in altri ambienti ed a contatto di persone del tutto diverse. Il carattere saliente dell'Uomo fu una volontà indefessa che non si piegava di fronte alle difficoltà della ricerca ma voleva ad ogni costo superarle, che non si piegò sotto i colpi del destino, che fu particolarmente accanito contro di Lui in un'epoca della vita, non si piegò nemmeno quando le forze fisiche non obbedivano più alla Sua volontà ed Egli forzava la Sua resistenza che alla fine cedette allo sforzo che non poteva più sopportare.

Tra la fine del secolo scorso e l'inizio di quello attuale la Patologia generale si svolgeva essenzialmente secondo tre indirizzi, quello della Patologia cellulare, quello della Eziologia e quello della Immunologia.

R. Virchow aveva fatto compiere alla Patologia un grande progresso riportando ad alterazioni cellulari i processi morbosi, e la indagine proseguiva nella ricerca dei relativi meccanismi di produzione.

Le grandi scoperte etiologiche, iniziate da Pasteur e più ancora da R. Koch, lasciavano sperare nella identificazione di agenti specifici per le malattie a causa ancora ignota.

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

La scoperta dei meccanismi fondamentali della Immunità: la fagocitosi, gli anticorpi, il complemento, tendeva a chiarire i rapporti tra ospite e parassita. Sotto la poderosa spinta del genio di P. Ehrlich sembrava che la Immunologia, oltre a spiegare il meccanismo dei fenomeni immunitari, dovesse con le reazioni sierologiche dare possibilità diagnostiche altrimenti impossibili e con sieri immuni risolvere il problema della terapia delle malattie infettive così come, per merito di Behring e di Roux aveva già fatto per due di esse, cioè la difterite ed il tetano.

Purtroppo, nessuna delle tre correnti doveva essere per lungo tempo particolarmente fertile. Poco si realizzò nella conoscenza dei meccanismi delle alterazioni cellulari, stentato fu per molti anni il progresso nella etiologia delle malattie; ad un punto morto si arrestò la Immunologia perché né furono scoperte molte e valide reazioni sierologiche né furono preparati sieri efficaci come i primi due e la ricerca immunologica quasi si trastullò sul meccanismo della reazione di Wassermann o sulle modalità dell'anafilassi o della fagocitosi.

Dovevano passare circa trent'anni perché la Patologia cellulare diventasse Biochimica dei processi patologici, la Eziologia si svolgesse essenzialmente come Virologia e la Immunologia diventasse Immunochimica.

Fu in quegli anni che sorse in Italia la figura di un patologo che doveva dare alla Disciplina un indirizzo scientifico, cioè chimico e chimico-fisico e pertanto fisiopatologico: fisiopatologia della cellula o di tessuto o di organo; in ogni caso studio del meccanismo determinante la deviazione funzionale e strutturale. Quel patologo fu Gino Galeotti che, dotato dalla Natura di mente aristocratica, diede, così, alla Patologia generale un nuovo indirizzo, che è quello attuale, della ricerca delle deviazioni metaboliche cellulari che sono la causa e delle alterazioni strutturali e di quelle funzionali.

Francesco Pentimalli, la cui figura scientifica rievoco oggi con commozione, fu attratto sin dai primi anni di studentato dal fascino di Gino Galeotti, cioè dall'indirizzo dinamico che questi dava alla Patologia verso la quale Pentimalli naturalmente si sentiva portato. E come Galeotti aveva iniziato la sua attività di ricercatore con indagini di Citologia, così l'iniziò il Pentimalli con ricerche che destarono molto interesse, cioè quelle sulla carica elettrica dei cromosomi e sulla migrazione di essi in campo elettrico.

Le indagini di Fisiopatologia iniziano con ricerche sulle proprietà dinamiche del cuore di Emys a varie temperature e sotto l'influenza dell'anidride carbonica e dell'alcool; ricerche eseguite in collaborazione con G. Di Cristina, altro valoroso allievo di Galeotti, divenuto di poi Clinico pediatra di grande rinomanza. Altre ricerche di Fisiopatologia del Pentimalli riguardano le modificazioni della meccanica respiratoria nell'embolia polmonare, l'azione di alcuni ormoni sulla funzione renale e sulla meccanica respiratoria, la *perspiratio insensibilis*.

L'iniziale indirizzo nello studio della Fisiopatologia degli organi si riaffaccia di tratto in tratto nell'opera del Pentimalli anche quando la Sua attività di ricercatore è tutta presa da quei problemi che formano la parte

saliente dell'opera Sua. Sono ricerche di Fisiopatologia quelle sulla funzione motoria dell'intestino stenotico, quelle sui movimenti dell'uretere nell'idronefrosi sperimentale e le altre sulle alterazioni fisiopatologiche nel corso della intossicazione proteica. Non dimenticò tale indirizzo nemmeno negli anni di maggiore maturità, frequentemente consigliando ad allievi ricerche in tal senso.

Nel 1912 Pentimalli si avvicinò ad un altro grande Maestro della Patologia: L. Aschoff che perseguiva attività scientifica del tutto differente da quella del Galeotti perché anatomo patologo ma nel senso più indaginoso, cioè anatomo clinico, e allo stesso tempo patologo sperimentale nel senso di riproduzione sperimentale dei processi morbosi; in entrambi i casi ricercando la dinamica del processo patologico e come tale, forse, il continuatore il più fervido ed il più razionale di R. Virchow.

Pentimalli, che già si era avvicinato allo studio della Oncologia sperimentale con ricerche eseguite col Galeotti sulla attività delle tossine blastomicetiche nell'indurre forme neoplastiche, venne a più diretto contatto con lo studio dei tumori nel Laboratorio di Aschoff. La scoperta dei salvarsanici faceva allora concepire la speranza, sulla traccia dello stesso Ehrlich, di prossima preparazione di chemioterapici per il cancro e Wassermann aveva trovato nell'Eosin-Selen un mezzo dotato di azione antiblastica. Pentimalli prova in ricerche molto estese sul carcinoma di Ehrlich del topo un notevole numero di sostanze chimiche tra le quali numerosi composti organici del selenio e sostanze fluorescenti, ne precisa il grado di tossicità senza peraltro riscontrare azione chemioterapica. Anche le indagini sull'azione del mesotorio *in vitro* ed *in vivo* pongono in evidenza la differente sensibilità del tumore del topo di fronte a quelli umani.

La vera attività di Pentimalli, però, inizia in seguito alla famosa scoperta contemporanea di Peyton Rous in America e di Fuijnami in Giappone dei tumori a *virus* filtrabile del pollo. Fu una grossa scoperta e perché la prima che dimostrasse una eziologia definita per un tipo di tumore maligno e perché sino ad allora si conoscevano bensì numerosi *virus* filtrabili ma tutti causanti fenomeni regressivi cellulari, cioè il fenomeno biologico opposto a quello neoplastico che è invece fenomeno progressivo. In realtà, già nel 1888 Sanarelli aveva scoperto il *virus* del mixoma del coniglio, scoperta anche essa molto importante sia per la eziologia di tale infezione sia, come ora sappiamo, per i rapporti che il *virus* del mixoma ha con quello del fibroma dello stesso animale. Ma il tumore di Rous è un tumore nel senso più ristretto dell'espressione, anzi uno dei tumori che per molti caratteri più è da paragonare ai tumori dell'uomo e pertanto di molto maggior significato per la Oncologia.

Il Pentimalli pose presto in evidenza un fatto di grande importanza cioè la condizione della cellula perché ad essa si fissi l'agente e ne induca la trasformazione maligna. Inoculando, cioè, il *virus* endovena, in genere, non si ottiene sviluppo di tumore; se, invece, la inoculazione è fatta in animale con focolaio rigenerativo in atto è proprio ed esclusivamente in tal

punto che si impianta il neoplasma. Si può fare insorgere il tumore, ad esempio, nel fegato o nel rene o nella milza praticando con il termocauterio o con altro mezzo un focolaio infiammatorio in tali organi ed inoculando il *virus* nelle vene; una cicatrice cutanea è sede di insorgenza del tumore come anche esso si sviluppa su di un callo osseo in formazione. Tale dimostrazione fu molto significativa non solo perché poneva in rilievo per la prima volta un rapporto tra trauma e tumore ma anche perché, dal punto di vista biologico, faceva sorgere la importante questione della sensibilità al *virus* delle cellule limitatamente al momento moltiplicativo. Da queste ricerche vennero i concetti di malignità potenziale e di fattori realizzanti sostenuti dal Pentimalli con molto vigore. Le ricerche successive sui cocancerogeni chimici hanno dimostrato lo stesso fatto; quello che Pentimalli ha chiamato fattore realizzante corrisponde ai cocancerogeni di adesso, la malignità potenziale a quella che oggi viene detto primo stadio della cancerogenesi.

Non si può dire se i cancerogeni agiscano allo stesso modo del trauma anche perché si inclina a ritenere che cocancerogeni diversi agiscano con meccanismi diversi, comunque resta il fatto dell'intervento in entrambi i casi di due fattori e resta il fatto che come i cocancerogeni sono tali per l'influenza che essi esplicano sul metabolismo cellulare, così la cellula in rigenerazione è in attività metabolica diversa da quella quiescente e pertanto in entrambi i casi il turbato metabolismo cellulare realizza la insorgenza del tumore.

Studi morfologici del Pentimalli, tuttora citati, precisano l'istogenesi del sarcoma di Rous e stabiliscono, contro qualche tendenza negativistica dell'epoca, la vera natura neoplastica del tumore in questione.

Quando Warburg scoprì il singolare metabolismo delle cellule neoplastiche, Pentimalli ne comprese subito il grande significato per la Oncologia e volle apprendere direttamente quelle tecniche ed in età quasi già matura ed essendo già professore di ruolo, lavorò nel Laboratorio di Dahlem eseguendo una ricerca molto interessante di paragone tra ricambio delle cellule in rigenerazione e ricambio di quelle neoplastiche, fisso com'era nella idea, giustificata dai precedenti risultati, che il momento moltiplicativo sia il momento critico della cancerogenesi.

Egli dopo di allora tese sostanzialmente all'isolamento dell'agente della malignità, come Egli lo chiamava, cioè del *virus* del sarcoma. Alcune ricerche sull'adsorbimento di esso sulle cellule embrionali e sui globuli rossi sembravano promettenti al riguardo. Un passo notevole Egli compì in proposito quando nei laboratori Hilgher di Londra prima, in Italia poi, riuscì a dimostrare nel plasma dell'animale portatore del tumore una proteina, assente nel plasma dell'animale normale, con intenso assorbimento a 2800 Å. Tale proteina Egli ritrovò, sempre in via spettrofotometrica, nel perfusato del tumore, proteina che l'analisi eseguita con G. Smith dimostrò essere una proteina fosforata. Con tale proteina Egli identificò l'agente del sarcoma e fu coraggioso nell'affermare essere tale agente una *virus* proteina.

Un ulteriore progresso tendente alla identificazione ed isolamento del *virus* del sarcoma fu compiuto da Pentimalli con ricerche di ultracentrifugazione ad eseguire le quali Egli si recò ad Uppsala nel Laboratorio di The Svedberg. Il plasma del pollo portatore del sarcoma assai spesso contiene l'agente specie quando il tumore ha raggiunto notevoli dimensioni. Le ricerche di ultracentrifugazione furono pertanto eseguite sul plasma e risultò che non c'è nessuna variazione di fronte al normale per quanto riguarda le globuline mentre nella curva di sedimentazione dell'albumina compare una componente asimmetrica più pesante alla quale fu assegnato il simbolo X_2 per distinguerla da un'altra componente asimmetrica, ma più leggera, presente anche nel plasma di animali normali ed indicata come X_1 . Pentimalli inclina a ritenere che tale componente sia identificabile con l'agente. Conforta questa ammissione il fatto che essa si rileva anche nella curva di sedimentazione della emoglobina dell'animale portatore di sarcoma. La possibilità che il *virus* di Rous si fissi alla emoglobina l'aveva già dimostrata il Pentimalli con precedenti ricerche, rilevando che la infettività dei globuli rossi è da riportare non solo a fissazione dell'agente sugli stromi ma anche alla emoglobina ed aveva trovato che non solo tale fissazione avviene con l'emoglobina di pollo ma anche con quelle di altre specie animali. Il ritrovare una componente asimmetrica nella curva di sedimentazione dell'emoglobina non solo sostanzialmente meglio le precedenti indagini, ma, come ho detto, autorizzava meglio alla identificazione di tale componente con il *virus*. La ultracentrifugazione del plasma a lungo protratta, cioè per 3 ore a 60.000 giri, fa separare tre strati distinti: quello inferiore, torbido, che contiene la massima parte dell'agente, uno medio, lievemente colorato, che ne è assolutamente privo ed uno superiore, incolore, talvolta infettivo. La presenza del *virus* in tale strato indica che evidentemente esso è legato a lipidi del plasma a centrifugazione negativa.

La costante di sedimentazione della componente X_2 ha il valore $S_{20} = 5 \cdot 10^{-13}$, ciò che corrisponde ad un peso molecolare notevolmente inferiore a quello ammesso da altri ricercatori.

In ricerche di purificazione e concentrazione dell'agente con salatura frazionata, Pentimalli dimostrò che esso precipita completamente a 0,3-0,4 saturazione di solfato di ammonio.

Un fenomeno cui il Pentimalli attribuiva, ed a ragione, notevole significato è la spiccata attivazione del *virus* da parte dell'acido cianidrico. Preparazioni di *virus* apparentemente inattive, come possono essere qualche volta i perfusati di tumori, danno risultato positivo se unite con acido cianidrico. Come agisca l'acido cianidrico nel determinare tale effetto non è ancora chiaro: le possibilità di interpretazione sono diverse ma il fenomeno è importante anche dal punto di vista tecnico perché permette di dimostrare il *virus* anche quando la sola prova di inoculazione è negativa.

L'altro campo di indagini al quale Pentimalli dedicò intensa attività e con risultati originali è quello che Egli chiamò della intossicazione proteica. Con ciò non voglio dire che non ci sieno spunti antichi e recenti in proposito,

ma le ricerche di Pentimalli come certamente non trassero origine dai primi così non ingranarono nei secondi. L'osservazione che lo condusse in tale campo fu fortuita, come Egli stesso mi raccontò. Si accorse, cioè, che in seguito alla inoculazione di un preparato colloidale di bismuto si determinava spiccata leucocitosi. Poiché preparati diversi di bismuto non avevano tale attività, era da pensare che qualche altra sostanza della preparazione ne fosse responsabile. Risultò che l'azione era riferibile al colloide protettore del metallo, colloide che si dimostrò essere proteina. Con proteine diverse e specialmente con quella del latte, il fenomeno venne puntualmente riprodotto.

Queste ricerche, iniziate già nel 1914, ma che presero corpo tra il 1919 ed il 1924, furono dal Pentimalli riprese con altre possibilità di sperimentazione negli ultimi anni della Sua vita e con orientamento più deciso. La inoculazione di proteine eterogenee determina negli animali leucocitosi che è talvolta di grado assai intenso, specie se previamente l'animale è stato intossicato con tossina tifica, la quale da sola non ha che scarsissimo effetto. La leucocitosi è di prevalente tipo monocitico ma ciò che impressiona è che molti di tali monociti sono di tipo monoblastico ed alcuni di essi anche in cariocinesi. Impressiona pure il fatto che oltre all'orientamento monocitico che assume il midollo osseo, insorgono focolai extramidollari di leucopoiesi in vari organi e segnatamente nel fegato e nel rene, nei quali, dunque, si ha un aspetto simil leucemico e talvolta, a non conoscere la provenienza del preparato, si dovrebbero riconoscere quei focolai come di natura leucemica. La principale obiezione che si muove a queste ricerche è che sia il quadro ematico che quello dei tessuti regrediscono per sospensione del trattamento mentre nella leucemia entrambi i fenomeni sono progressivi e la malattia è ad esito fatale.

Tale diversità certamente esiste e certamente è sostanziale, ma non si può in nessun modo negare che i risultati di Pentimalli hanno realizzato due delle condizioni leucemiche: la immissione in circolo di forme immature e la leucopoiesi extramidollare. E più forse della leucocitosi, della immaturità cellulare e dei focolai metaplastici è importante il fatto che le cellule immature del circolo sono cellule patologiche, con nucleo di abnormi dimensioni e strutturazione, sono spesso binucleate e con due e più nucleoli. Il dire che si tratta di un fenomeno banale, cioè, come si dice, di stimolazione del reticolo endotelio, non risponde alla verità perché la cosiddetta stimolazione con colori vitali o con metalli allo stato colloidale non induce quei fenomeni in nessun modo ed in nessun grado. Il dire che si tratta di reazioni leucemoidi significa non dire nulla. È vero che si conoscono tali reazioni nell'uomo specie nel corso o come esiti di malattie infettive, ma perché si dicono reazioni leucemoidi? Si dice così per comodo, perché non si sanno interpretare, perché corrispondono da una parte a ciò che interviene nella leucemia e dall'altra se ne discostano, essendo reversibili; reversibili non sempre, d'altronde, perché qualche volta su tali reazioni leucemoidi o preleucemiche, come anche vengono chiamate, si sviluppa poi davvero la leucemia. Ed allora mi sembra più logico dire che le ricerche di Pentimalli hanno realizzato alcuni

dei fenomeni che intervengono nella leucemia; non hanno realizzato è vero una leucemia sperimentale ma hanno messo in evidenza un fenomeno certamente importante che quando sarà noto nella sua essenza, contribuirà sicuramente alla conoscenza della patogenesi della malattia. Oltre a ciò il fenomeno è interessante perché è da chiarire con quale meccanismo proteine eterogenee determinano l'insorgenza di focolai extramidollari di leucopoiesi, perché gli elementi che li costituiscono se ne staccano ancora immaturi e soprattutto perché molte delle cellule immature hanno carattere francamente patologico. È importante inoltre il fenomeno perché è da chiarire quale relazione esista tra questi fatti e l'immunità che certamente si stabilisce nel corso del trattamento e come i fenomeni immunitari influiscano nell'andamento di essi.

Eziologia dei tumori ed eziologia della leucemia furono i due problemi che travagliarono, nel senso letterale della parola, la mente di Francesco Pentimalli che tese con tutto lo sforzo del Suo ingegno, della Sua cultura, della Sua volontà alla conoscenza di essi. L'opera scientifica, quale ho sommariamente esposta e quale risulta dai Suoi lavori, rappresenta solo una parte della Sua attività, che infinite furono le ricerche a risultato non realizzato o di scarso rilievo che Egli trascurò perché solo in cerca di solide acquisizioni. Fu ricercatore con indirizzo deciso, senza tentennamenti e senza deviazioni. Una nuova realizzazione sperimentale in tanto lo interessava, in quanto potesse servire al problema del cancro; in ogni nuova acquisizione dottrinale Egli cercava il significato che potesse avere per quel problema. Studiò, come ho accennato, il ricambio respiratorio e glicolitico della cellula neoplastica e in confronto a questa quella dei tessuti in rigenerazione ma non deviò nell'applicare quelle tecniche ad altri problemi e tanto meno si perdettero in arbitrarie combinazioni sperimentali; così fece per le indagini spettrografiche svolte solo nell'intento di caratterizzare il *virus* del sarcoma, così per quelle di ultracentrifugazione eseguite pure ed unicamente allo stesso scopo. Fu insomma un ricercatore che ebbe fisso dinanzi agli occhi un problema, che non ricercò il problema o argomento, che concepì l'indagine sul reale fatto patologico e non la ricerca per la ricerca, non l'industriosità e artificiosità sperimentale ma il fatto quale esiste in natura. Fu alieno dalla compilazione e difatti di Lui non ci restano che pochi scritti di natura riassuntiva o divulgativa. Fu un lavoratore instancabile fino all'ultimo della vita, fino al giorno stesso nel quale si spense. Negli ultimi anni fu tutto interessato ad un fenomeno di chemioterapia dei tumori e fu allora di una attività realmente giovanile realizzando la condizione auspicata da Goethe: quando un uomo è vecchio deve fare di più che quando era giovane. Provava gusto materiale nella esecuzione della ricerca perfino praticando da sé le inoculazioni endovena nei topi, perché così viveva direttamente la ricerca personalizzandola e seguendola con interesse quasi spasmodico. Colpito da una grave alterazione cardiaca si faceva trasportare gli animali accanto al letto per osservarli e stoicamente prendeva molto più interesse all'andamento della indagine che alla sua malattia.

Visse la Sua vita tra la speranza e la delusione del risultato, infiammandosi alla prima non cedendo alla seconda, si spese così come aveva desiderato: nel lavoro, in profonda tristezza per il progressivo cedere delle forze perché sentiva ormai non più dominabile il proprio destino!

Soleva Egli sovente, come sprone a se stesso ed agli altri ripetere la nota frase di Leonardo «prima morte che stanchezza»: a quella frase Egli tenne fede e morì contrastando con la stanchezza ancora nel proposito del lavoro del domani che non vide.

BIOGRAFIA

Francesco Pentimalli nacque il 28 novembre 1885 a Palmi Calabro da Luigi e Giuseppina Contestabile.

Compì gli studi secondari e quelli di Medicina in Napoli, laureandosi con lode nel 1911.

Assistente ordinario nell'Istituto di Patologia generale di Napoli dall'ottobre 1911 al novembre 1912 cioè fino a quando – vinto il concorso per la borsa di studio triennale Vitale – si recò a Freiburg i/Br. ove frequentò l'Istituto di Patologia diretto dal prof. L. Aschoff e l'Istituto di Farmacologia della stessa città diretto dal professor W. Straub.

Rientrò in Italia nell'agosto 1914 e con il 1° gennaio 1915 fu nominato Aiuto nell'Istituto di Patologia generale di Napoli.

Prestò servizio militare dall'ottobre 1915 al febbraio 1919 dapprima in Sanità collaborando con il prof. Galeotti alla campagna antitifica in zona di operazioni e, quindi, su domanda, in Corpo combattente, meritando la medaglia d'argento al valor militare.

Libero docente in Patologia generale dal marzo 1916, tenne l'incarico dell'insegnamento di tale disciplina in seguito alla morte del prof. Galeotti dall'aprile 1921 all'ottobre 1922.

Vinse il concorso per professore straordinario di Patologia generale il 1° febbraio 1925.

Fu professore a Cagliari dal 1925 al 1927, quindi a Perugia fino al 1933, a Firenze fino al 1936, a Napoli fino al 1953 e quindi a Roma fino al 1956 anno nel quale fu collocato fuori ruolo.

Direttore dell'Istituto G. Pascale di Napoli per lo studio e cura dei tumori dal 1937 al 1947.

Direttore generale dell'Istituto Regina Elena di Roma per lo studio e la cura dei tumori dal 1949 al 1958.

Nel 1927 lavorò al Kaiser Wilhelm – Institut für Biologie Berlin-Dahlem (prof. Warburg), nel 1928 presso Hilger di Londra e nel 1936 nell'Istituto di Chimica fisica di Uppsala (prof. The Svedberg).

Socio dell'Accademia dei Lincei: Corrispondente dal 1938 al 1946 e dal 1950 al 1958; Socio Nazionale dal 1958.

Socio aggregato della R. Accademia d'Italia.

Socio della Società tedesca di Patologia.

Socio della Società ungherese di Patologia.

Socio del Comitato viennese per lo studio del cancro.

Socio della Associazione francese per lo studio del cancro.

Socio della Società Leeuwenhoek di Amsterdam.

Socio della Unione internazionale contro il cancro.

Vinse il premio Cagnola dell'Istituto Lombardo di Scienze e lettere, il premio della R. Accademia dei Lincei sulla patogenesi del cancro, il premio Balbi Valier del R. Istituto Veneto di Scienze e lettere, il premio internazionale Riberi ed il premio internazionale Bocconi.

Dottore, *honoris causa*, dell'Università di Freiburg i/Br.

Mori in Roma il 2 dicembre 1958.

ELENCO DELLE PUBBLICAZIONI.

1. - *Über die Zahlverhältnisse der weissen Blutkörperchen bei den Amphibien in verschiedenen Zuständen*, «Internat. Monatsschr. f. Anat. u. Physiol.», 26, 206 (1909).
2. - *Influenza della corrente elettrica sulla dinamica del processo cariocinetico*, «Archiv. f. Entwicklungsmechan. d. Organism.», 28, 260 (1909).
3. - *Sulle proprietà dinamiche del cuore di Emys Europaea a varie temperature e sotto l'influenza dell'anidride carbonica* (con G. Di Cristina), «Archivio di Fisiol.», 8, 81 (1910).
4. - *Influenza dell'alcool sulle proprietà dinamiche del cuore di Emys Europaea* (con G. Di Cristina), «Archivio di Fisiol.», 8, 131 (1910).
5. - *Sulla carica elettrica della sostanza nucleare cromatica*, «Archiv f. Entwicklungsmechan. d. Organism.», 34, 444 (1912).
6. - *Über die von pathogenen Hefen und ihren Toxinen erzeugten Neubildungen*, «Centralbl. f. Bakteriöl., Parasitenk. u. Infektionskrankh.», I Abt., O. 56, 312 (1910) (con G. Galeotti).
7. - *Über die durch die Toxine der pathogenen Hefen hervorgerufenen Neubildungen*, «Centralbl. f. Bakteriöl., Parasitenk. u. Infektionskrankh.», I Abt., O. 66, 257 (1912).
8. - *Sulle modificazioni della meccanica respiratoria nell'embolia polmonare*, «Riforma Medica», 28 (1912).
9. - *Azione dell'adrenalina, della paraganglina e dell'ipofisina sul rene* (con N. Quercia), «Sperimentale», 66, 123 (1912).
10. - *Action de l'adrénaline, de la paragangline et de l'hypophysine sur le rein* (con N. Quercia), «Archiv. Ital. Biol.», 58 (1912).
11. - *Azione dell'adrenalina e della paraganglina sulla meccanica respiratoria*, «Archiv. Scienze Mediche», 37 (1913).
12. - *La peste*, in: *Trattato di malattie infettive* a cura di A. Lustig, Vallardi, Milano, 1913.
13. - *Über die Wirkung des Mesothoriums auf den Mäusekrebs*, «Beiträge z. patholog. Anatom. u. z. allgemein. Patholog.», 59, 674 (1914).
14. - *Zur Frage der chemotherapeutischen Versuche auf dem Gebiete der experiment. Krebsforsch. (nebst einer Mitteilung über die Wirkungen des kolloidalen Wismuts)*, «Deutsch. Medizin. Wochenschr.», 40, 1468 (1914).
15. - *Diskussion a. d. Deutsch. Path. Gesellsch.* München, 1914.
16. - *Über die Geschwülste bei Amphibien*, «Zeitschr. f. Krebsforschung», 14 (1914).
17. - *Über die Geschwülste bei Hühnern. - I. Allgemeine Morphologie der spontanen und der transplantablen Hühnergeschwülste*, «Zeitschr. f. Krebsforschung», 15 (1915).
18. - *Ricerche sperimentali sulla perspiratio insensibilis nel cane*, «Sperimentale», 70, 41 (1916).
19. - *Ricerche sierologiche su polli affetti da tumori sperimentali*, «Folia Medica», n. 17 (1916).
20. - *Lesioni dei tessuti come fattori di sviluppo dei tumori sperimentali*, «Sperimentale», 70, 337 (1916).
21. - *Quinto tumore trapiantabile essiccabile e filtrabile dei polli*, «Rendic. R. Accad. Lincei», 25 (serie 5^a), 382 (1916).

22. - *Tumori dei polli*. - II. *Sui primissimi stadi di sviluppo del sarcoma e dell'ostecondrosarcoma trapiantabili*, «Sperimentale», 71, 53 (1917).
23. - *Azione di alcune sostanze chimiche sulla capacità di trapianto dei tumori dei polli*, «Riforma Medica», 33 (1917).
24. - *Infezioni tifiche e paratifiche nella fronte di Gorizia*, «Sperimentale», 71, 103 (1917).
25. - *Sulla vera natura neoplastica dei sarcomi sperimentali dei polli*, «Sperimentale», 71, 136 (1917).
26. - *Proteine eterogenee e immunità*, «Gazzetta Internaz. Medic. Chir.» (Napoli), 1919.
27. - *Sull'infettività del sangue dei polli affetti da tumori sperimentali*, «Rendic. R. Accad. dei Lincei», 28 (serie 5^a), 1919.
28. - *Sulla filtrabilità del virus del sarcoma di Rous*, «Gazzetta Internaz. Medic. Chir.» (Napoli), 1919.
29. - *Über die Wirkung des Strophantins auf die Erregbarkeit des Vagus*, «Zeitschr. f. ges. exper. Med.», 11, 10 (1920).
30. - *Azione dell'ipofisina nella diuresi salina*, «Sperimentale», 75, 145 (1921).
31. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - I. *Introduzione*, «La Riforma Medica», 37, N. 23 (1921).
32. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - II. *Tossicità dell'albumina di uovo e suoi derivati*, «Gazzetta Internaz. Medic. Chir.» (Napoli), 1921.
33. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - III. *Tossicità del peptone*, «Rassegna Internaz. Clin. e Ter.», 2 (1921).
34. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - IV. *Tossicità del latte e suoi derivati*, «Pediatria», 29 (1921).
35. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - V. *Comportamento della pressione del sangue e della respirazione*, «Folia Medica» (Napoli), 1921.
36. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - VI. *Comportamento della temperatura del corpo*, «Arch. Scienze Biol.», 2, 44 (1921).
37. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - VII. *Il nistagmo*, «Riforma Medica», 37, n. 25 (1921).
38. - *Studi sull'intossicazione proteica*. - VIII. *Alterazioni morfologiche del sangue*, «Hematologica», 2 (1921).
39. - *Le sarcome infectieux des poules*, «Bull. Cancer», Rapport au Congrès du Cancer, 1923.
40. - *Un nuovo metodo di registrazione dei movimenti intestinali nelle stenosi*, «Sperimentale», 77, 47 (1923).
41. - *Flagellati del genere Tricomonas nel sangue circolante dell'uomo*, «Ann. Igiene», 33 (1923).
42. - *Sulla elettività di azione del virus del sarcoma dei polli*, «Rassegna Internaz. di Clin. Ter.» (Napoli), 5 (1924).
43. - *Sulla formazione di metastasi del sarcoma dei polli*, «Rass. Internaz. Clin. Ter.», 5 (1924).
44. - *Über Metastasenbildung beim Hühnersarkom*, «Zeitschr. f. Krebsforsch.», 22, 62 (1924).
45. - *Über die elektive Wirkung des Virus des Hühnersarkoms*, «Zeitschr. f. Krebsforsch.», 22, 74 (1924).
46. - *Azione dei raggi del Radio, dei raggi Roentgen, dei raggi ultravioletti sul sarcoma trapiantabile dei polli*, «Sperimentale», 78, 719 (1924).
47. - *Über die chronische Proteinvergiftung*, «Klinische Wochenschr.», 3, 2090 (1924).
48. - *L'intossicazione proteica cronica e le anemie e leucemie sperimentali*, «Riforma Medica», 40 (1924).
49. - *Ricerche fisiopatologiche sulla funzione motoria dell'uretere*, «Sperimentale», 78, 457 (1924).
50. - *Ricerche sulla natura del virus del sarcoma di Rous*, «Sperimentale», 80, 623 (1926).
51. - *Tumori da virus filtrabili in «Neoplasmi»*. Raccolta di lezioni a cura dell'Ist. Sierot. Mil., 1926).
52. - *Il ricambio della cellula neoplastica*, «Rinascenza Medica» (Napoli), 4 (1927).

53. - *Ricerche sui processi deidrogenativi nel sarcoma dei polli*, « Arch. Scienze Mediche », 51 (1927).
54. - *Biologische Untersuchungen über Adsorption des Agens des Hühnersarkoms*, « Verhand. Deutsch. Pathol. Gesellsch. », 22, 116 (1927).
55. - *Über den Stoffwechsel des regenerierenden Gewebes*, « Zeitschr. f. Krebsforsch. », 25, 347 (1927).
56. - *Action du sérum du sang sur l'activité de l'agent du sarcome des poules*, III^{ème} Conférence Leeuwenhoek Vereeniging, Paris 1930.
57. - *Über chronische Proteinvergiftung und die durch sie bewirkten Veränderungen der Organe*, « Virchow's Archiv. f. path. Anat. », 275 (1930).
58. - *Die Wirkung von Krebsextrakten und embryonalen Extrakten auf den Zellstoffwechsel*, « Biochem. Zeitschr. », 242, 233 (1931).
59. - *Profilo di Otto Warburg*, « Gazz. Internaz. di Clin. e Ter. ».
60. - *Die Wasserstoffionenkonzentration im Blutserum von Hühnersarkom*, « Zeitschr. f. Krebsforsch. », 37, 10 (1932).
61. - *Neue Untersuchungen über das Vorhandensein des Sarkomagens im Blut von Hühnersarkom*, « Zeitschr. f. Krebsforsch. », 40, 166 (1933).
62. - *La malignità potenziale*, « Rassegna clinico-scientifica », 11 (1933).
63. - *La settimana scientifica di Francoforte*, « Rass. Clinico-scientifica », 12, 459 (1934).
64. - *Hämoglobininfektiosität von Hühnersarkom I Fragestellung*, « Verhandlungen Deutsch. Pathol. Gesellsch. », 27, 117 (1934).
65. - *Reazioni energetiche in Patologia cellulare*, « Rassegna clinico-scientifica », 12, 223 (1934).
66. - *Fattori realizzanti lo sviluppo del cancro*, Confer. alla Scuola di Sanità Militare, Firenze 1935.
67. - *Analyse spectrographique de l'agent du sarcome de la poule*, IV^{ème} Confér. Leeuwenhoek Vereeniging, Amsterdam 1935.
68. - *Über die chemische Natur des Sarkomagens*, « Orvosképrés », 729 (1935).
69. - *Adsorption des Hühnersarkomagens durch die Erythrozyten und das Hämoglobin in vitro*, « Festschrift für Prof. Anitschkow » 1935.
70. - *Adsorption in vitro de l'agent du sarcome des poules par les corpuscules rouges et l'hémoglobine*, « Bull. Cancer », 24, 1 (1935).
71. - *Sull'istruzione superiore*, Discorso pronunciato alla Camera dei Deputati il 6 marzo 1935.
72. - *Über das Verhalten der Phosphorfraktionen im Blutplasma sarkomkranker Hühner* (con G. Schmidt), « Biochem. Zeitschr. », 282, 62 (1935).
73. - *Natura chimica dell'agente del sarcoma dei polli*, « Archiv. Science Mediche », 61 (1936).
74. - *Analisi spettrografica dell'agente del sarcoma dei polli*, « Tumori », 22, 38 (1936).
75. - *Agenti carcinogeni trasmissibili*, « Relaz. II Congres. Internat. lotta scientif. e sociale contro il cancro », 1, 59 (1936).
76. - *Dialisi del liquido di perfusione del sarcoma di pollo*, « Tumori », 22 (1936).
77. - *Cellula normale e cellula cancerosa: metabolismo*, « Archiv. f. experiment. Zellforsch. », 22, 325 (1938).
78. - *Untersuchungen über die Natur des Agens der Hühnerleukämie*, « Zeitschr. f. Krebsforsch. », 50, 96 (1940).
79. - *Sulla natura dell'agente del sarcoma dei polli*, in « Atti Reale Accademia d'Italia » (1940).
80. - *Transplantable Lymphosarcoma of the Chicken*, « Cancer Research. », 1, 69 (1941).
81. - *Dank an die Zoologische Station in Neapel*, « Naturwiss. », 28, 801 (1940).
82. - *Prime ricerche sulla natura dell'agente della leucemia dei polli*, « Rendic. Reale Accad. d'Italia », 1, serie VII (1940).
83. - *Linfosarcoma maligno trapiantabile del pollo*, « Rendic. Reale Accad. d'Italia », 1, serie VII, 395 (1940).
84. - I. *Der Krebs als biologisches Problem.* - II. *Das Wesen des sarcomerregenden Agens*, Schulz Verlag (Freiburg i/Br.), 1942.

85. - *Ferruccio Vanzetti*, Commemorazione alla Reale Accad. d'Italia, 21 novembre 1942.
86. - *Il Congresso Internazionale del Cancro a St. Louis (Miss.)*, « Tumori », 34, 58 (1947).
87. - *L'agente del sarcoma dei polli è una virus-proteina*, « Settimana Medica », 35, 176 (1947).
88. - *Ultracentrifugal Studies on the agent of chicken sarcoma*, « Acta Union Internat. contre le Cancer », 6, 210 (1948).
89. - *El Cancer, Problema Biologico*, « Gaceta Clinico Cientifica », 1, 72 (1948).
90. - *Il Cancro come problema biologico*, Conferenze Giornate Mediche, sett. 1948, Trieste.
91. - *Nature of the agent of Rous Sarcoma*, in *Semaine d'Etude sur le Problème biologique du Cancer*, 1949, Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia.
92. - *Stati precancerosi e loro importanza per la prevenzione del cancro*, « Boll. Lega Italiana lotta contro i Tumori, Rass. di Oncologia », 24 (1950).
93. - *Stati precancerosi*, « Gazzetta Sanitaria », n. 1 (1950).
94. - *Versuche über experimentelle Erzeugung der Leukämien*, « Verhandl. Deutsch. Gesellsch. f. Pathol. », 37 (1953).
95. - *Un contributo alla patogenesi delle leucemie*, « Tumori », 39, 87 (1953).
96. - *An attempt to produce experimentally leukemia-like conditions in rabbits*, « Indian Journal of Medical Sciences », 1953.
97. - *Experimental reproduction of the leukemia-like alteration in the blood-picture and in the organs of rabbits*, « Acta Union Internat. contre le Cancer », 10 (1954).
98. - *Leucémie à monocytes expérimentale*, « Acta Union Internat. contre le Cancer », 11, 691 (1955).
99. - *Attuali orientamenti di chemioterapia dei tumori*, « Giorn. Ital. di Chemioterapia », 3, 130 (1956).
100. - *Enzimi e cancro*, « I problemi del Servizio Sociale », n. 4 (1957).

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Anziano Bargellini chiede di essere dispensato dalla presidenza e delega a tale ufficio il Collega Bianchi, che lo segue immediatamente nell'ordine di anzianità.

Il Socio Califano commemora il compianto Collega Francesco Pentimalli. Alla cerimonia assistono i familiari e molti amici e discepoli dello Scienziato scomparso. Numerosi i messaggi di adesione pervenuti.

Il Socio Anziano Bianchi ringrazia il Collega Califano per la sua elevata orazione e rinnova alla famiglia del prof. Pentimalli i sentimenti del più vivo cordoglio dell'Accademia e suo personale per la scomparsa dell'illustre patologo.

Comunica quindi che il Presidente Giordani ha inviato alla Classe il suo cordiale saluto e assicura che, dovendo incontrarsi con il Presidente stesso nei prossimi giorni, si renderà interprete presso di lui degli affettuosi voti augurali dei Colleghi tutti.

Il prof. Bianchi ha il dolore di annunziare la morte dei Soci Corrispondenti Aldo Pavari, della Categoria V (Sezione Botanica), deceduto il 17 gennaio c. a. e Ciro Andreatta, della Categoria IV (Sezione Mineralogia), spentosi il 6 corrente.

Aldo Pavari, nobile figura di scienziato ed eminente cultore di ecologia, ricoprì la carica di Direttore della Stazione Superiore di Selvicoltura di Firenze e fu il fervido organizzatore dell'assestamento forestale italiano.

Ciro Andreatta, professore ordinario di Mineralogia e giacimenti minerali nell'Università di Bologna, scomparso immaturamente nel pieno fervore di lavoro a soli 54 anni, fu illustre Maestro nelle discipline mineralogiche e petrografiche, nelle quali ha lasciato un'orma decisiva creando una fiorente scuola. Fu insignito da questa Accademia, per i suoi meriti scientifici, del Premio del Presidente della Repubblica 1951 per la Geologia, Paleontologia e Mineralogia.

Il Socio Anziano Bianchi, dopo aver assicurato che i due compianti Colleghi saranno degnamente commemorati nelle prossime sedute di Classe, conclude elevando un reverente pensiero d'omaggio alla Loro memoria.

Porge quindi il cordiale saluto della Classe e suo personale al nuovo Socio Corrispondente Giovanni Ricci, presente alla seduta.

Informa quindi i Colleghi che il Socio Boaga riceverà oggi, a Bari, la laurea *honoris causa* in Ingegneria civile di quella Università e si compiace per l'alto riconoscimento tributato al predetto Socio.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio D'Erasmo, dopo aver ricordato la presentazione da lui effettuata nella seduta del 17 maggio 1958, del III volume della « Bibliografia Geologica d'Italia », dedicato alla « Campania », presenta ora il volume V

della suddetta collezione riguardante la « Puglia », edito, come i volumi precedenti, sotto gli auspici del Comitato per la Geografia, Geologia e Mineralogia del C.N.R. e redatto dallo stesso Socio D'Erasmo secondo le regole fissate opportunamente stabilite dalla speciale Commissione per le Bibliografie Geologiche nominata dallo stesso C.N.R. L'elenco delle pubblicazioni è preceduto da una prefazione e da una sintesi sulla geologia della regione ed è seguito da un indice analitico.

Il Socio Ghigi presenta un supplemento a « La Ricerca Scientifica » (1959), edito dalla Commissione per la Protezione della Natura del C.N.R., con il concorso della Società Emiliana « Pro montibus et silvis » di Bologna, contenente gli Atti del « Congresso Nazionale per la protezione della natura in relazione ai problemi dell'economia montana », svoltosi a Bologna dal 18 al 20 giugno 1959.

Nel suddetto volume, dopo la prolusione del Ministro della Pubblica Istruzione, Senatore prof. Giuseppe Medici su « Il paesaggio e la protezione della natura nella civiltà moderna », figurano numerose relazioni, alcune delle quali dovute a Soci dell'Accademia, come il compianto prof. Andreatta (alla cui memoria il Socio Ghigi rivolge un commosso pensiero) e i proff. Gortani e Chiarugi.

Vi è poi una relazione dello stesso Socio Ghigi dal titolo: « Difesa della natura e istruzione naturalistica nella scuola italiana », nella quale l'Autore afferma che la protezione della natura e del paesaggio è, innanzi tutto, un problema educativo, strettamente collegato con la cultura naturalistica che, purtroppo, difetta oggi nella generalità degli italiani. È necessario quindi provvedere, in occasione del riordinamento degli studi e in esecuzione del programma che il Governo ha deciso di applicare alla scuola, ad un aggiornamento della cultura dei maestri attuali e ad un rinnovamento radicale dei programmi e dei metodi di insegnamento nei vari ordini di scuole.

Di tale importante problema si è interessata anche l'Accademia, che ha deciso, come è noto, di tenere una discussione sul tema riguardante le progressive necessità di competenze e di attività scientifiche e tecniche in relazione all'organizzazione scolastica. Poiché tale discussione non ha potuto ancora aver luogo, per motivi varii, il Socio Ghigi ha ritenuto opportuno esporre le sue idee nel citato volume che, quantunque di modesta mole, è però denso di cognizioni e di voti.

Il Socio Anziano Bianchi si compiace vivamente con il Collega Ghigi per la sua instancabile attività e formula i migliori auguri per il viaggio che il Collega stesso sta per intraprendere verso il Giappone.

Il Socio Giordano presenta la V Edizione Italiana, da lui diretta, del « Trattato di Anatomia Patologica Speciale » di Eduard Kaufmann, volume I, parte I. L'edizione italiana è stata condotta sulla XI e XII edizione tedesca, completamente rifatte da allievi dell'illustre patologo e curate dal professor Martin Staemmler.

Dai due volumi della X edizione tedesca, pubblicata nel 1931, anno della morte di Eduard Kaufmann, questo testo ormai classico di Patologia

dell'Uomo, che ha già avuto numerose traduzioni in diverse lingue, è passato ai tre ponderosi volumi dell'edizione attuale, alcune parti dei quali non sono state ancora pubblicate. Ciò permette alla presente edizione italiana di seguire a breve distanza di tempo l'ultima edizione tedesca.

Gli studiosi che si sono dedicati all'edizione italiana si sono mantenuti quanto più possibile fedeli al testo tedesco. La parte iconografica è stata arricchita, anche con l'aggiunta di fotografie a colori, oggi indispensabili ad un testo di anatomia patologica speciale, attingendo al vasto materiale del Settorato Universitario Milanese.

Il Socio Anziano Bianchi ringrazia i Colleghi che hanno presentato libri e, successivamente, il Segretario Accademico presenta le opere pervenute in dono all'Accademia.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci Perucca, Segre, Montalenti, Quilico, Stefanelli, Semerano, Graffi, Cotronei, Leonardi, Margaria, Picone, Ghigi e Natta.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

AMERIO L. - Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota II (pres. dal Socio M. PICONE).

AMERIO L. - Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota III (pres. dal Socio M. PICONE).

COSSU A. - Sulle ovali in un piano proiettivo sopra un corpo finito (pres. dal Socio B. SEGRE).

KOSA A. - Conditions nécessaires se rapportant aux problèmes discontinus d'ordre supérieur dans le calcul des variations (pres. dal Socio M. PICONE).

PARENTI U. - Citotassonomia del genere *Ophryotrocha* (Annelida, Polichaeta) (pres. dal Socio G. COTRONEI).

Il Socio Anziano Bianchi comunica quindi che la Classe deve provvedere alla nomina, in sostituzione del compianto Socio Andreatta, di un membro della Commissione incaricata di esaminare la Memoria di G. Ferrara, H. Stauffer ed E. Tongiorgi dal titolo: «Analisi isotopica del piombo in sedimenti uraniferi delle Alpi Orientali». Della Commissione fanno parte i Soci Carobbi e Trevisan.

La Classe, all'unanimità, designa, quale terzo membro della Commissione, il Collega Fenoglio.

COMUNICAZIONI VARIE

Il Socio Anziano Bianchi comunica che, al termine della seduta, il Collega Margaria presenterà un film dal titolo « Stimolazione radiocomandata della zona corticomotrice nel gatto », realizzato, nel Laboratorio di Fisiologia dell'Università di Milano, dal prof. Gualtierotti.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 13 febbraio 1960

- Bibliografia Geologica Italiana*. Vol. V: *Puglia*. A cura di Geremia D'Erasmo. Napoli, Stab. Tip. Guglielmo Genovese, 1959. Pp. XXVI-252, in-8° (Consiglio Nazionale delle Ricerche. Comitato per la Geografia e Mineralogia).
- CHIARUGI Giulio. — *Istituzioni di anatomia dell'uomo*. Nona edizione riveduta ed aggiornata da Giuseppe Levi. Vol. V. Milano, Società Editrice Libreria, 1959-60. Pp. XIII-677, in-8°, con figg.
- CONGRESSO NAZIONALE PER LA PROTEZIONE DELLA NATURA IN RELAZIONE AI PROBLEMI DELL'ECONOMIA MONTANA. BOLOGNA - 18, 19, 20 GIUGNO 1959. — [Atti]. Bologna, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Commissione per la Protezione della Natura con il concorso della Società Emiliana pro Montibus et Silvis, 1959. Pp. 141, in-8° (Supplemento a «La Ricerca Scientifica», a. XXIX, 1959).
- D'ERASMO Geremia. — Vedi: *Bibliografia Geologica Italiana*.
- DERIU Michele e NEGRETTI Gian Carlo. — *Il giacimento marmifero di Asuni*. P. I: *Geologia e petrografia*. Pubblicato con il contributo dell'Assessorato Industria e Commercio della Regione Sarda. Roma, Stab. Tip. Fausto Failli, s. d. Pp. 83, in-8°, con figg. e tavv.
- FISCHER William. — *Kritik der Nicht-Euklid'schen Geometrie*. München, Uni-Druck, 1959. Pp. II-103, in-8°, con figg. (In litografia).
- GIORDANO Alfonso. — Vedi: KAUFMAN Eduard.
- GOUSSINSKY B. — *Continuity and number*. Tel Aviv, Author's Edition, 1959. Pp. 31, in-8°.
- KAUFMANN Eduard. — *Trattato di anatomia patologica speciale*. Vol. I, p. I. 11^a e 12^a edizione tedesca a cura di Martin Staemmler. 5^a edizione italiana diretta da Alfonso Giordano. Milano, Casa Editrice Fr. Valardi, 1959. Pp. XXVI-1197, in-8° con figg.
- MONNET Pierre. — *L'insolation, sa mesure et son dosage*. Fasc. I e seguito. Gap, Imprimerie Ribaud Frères, 1958. Fascicoli 2, in-8°, con figg.
- MONTALDO Paolo. — *Carta geologica del Campidano centrale in scala 1/50.000*. Cagliari, Università degli Studi di Cagliari, Istituto di Geologia Applicata, s. d. Pp. 19, in-8°, con tavv. e 1 carta fuori testo (Regione Autonoma della Sardegna. Assessorato dell'Industria e Commercio).
- NEGRETTI Gian Carlo. — Vedi: DERIU Michele e NEGRETTI Gian Carlo.
- PANNARIA Francesco. — *Ricordo di Svante Arrhenius*. Estr. da «Il Chimico», a. VIII, 1959, n. 10.
- *Scambi e particelle. Gravitazione e parità*. Estr. da «Ingegneria Ferroviaria», 1959, n. 10.
- PERUCCA Eligio. — *Fisica generale e sperimentale*. Vol. I: *Meccanica-Calore*. 7^a ed. interamente riveduta con 728 figure nel testo. Torino, Unione Tipografico-Editrice Torinese, 1960. Pp. XXVII-919, in-8°, con figg.
- POLACCO Giuseppe. — *Del moto e della relatività in generale in 5 libri*. Libro II: *Sistemi allo stato di quiete. Del moto di attrazione e di repulsione e cioè del moto iperbolico in generale*; libro III: *Sistemi allo stato di quiete. Moto armonico e pendolare. Moto ellittico*. Roma, presso l'Autore, 1959. Fascicoli 2, in-8°, con figg. (In ciclostile).
- SEVERI Francesco. — *Materia e antimateria*. Estr. da «Ingegneria Ferroviaria», 1959, n. 11.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 12 marzo 1960

Presiede il Presidente FRANCESCO GIORDANI

NOTE DI SOCI

Matematica. — *Sul numero delle soluzioni di un qualsiasi sistema di equazioni algebriche sopra un campo finito.* Nota ^(*) del Socio BENIAMINO SEGRE.

La questione della determinazione del numero indicato nel titolo del presente lavoro ha già ricevuto risposta parziale in due recenti Note lincee ⁽¹⁾, ov'essa trovasi lumeggiata ed approfondita da due diversi punti di vista, con riferimenti anche alla bibliografia ⁽²⁾. Qui giungo ad un risultato del tutto generale al riguardo (§ 3), nell'indirizzo della prima di tali Note, quale applicazione di adeguati sviluppi algebrici (§§ 1, 2), aventi anzi portata più vasta.

I. PRELIMINARI.

Tutti i polinomi che qui considereremo si intenderanno definiti sopra uno stesso campo, γ , d'altronde *a priori* arbitrario. Diremo che un polinomio $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ nelle indeterminate x_1, x_2, \dots, x_r ha i *gradi formali* (m_1, m_2, \dots, m_r) , quand'esso può venir scritto sotto la forma

$$(1) \quad f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i_1=0}^{m_1} \sum_{i_2=0}^{m_2} \cdots \sum_{i_r=0}^{m_r} a_{i_1 i_2 \dots i_r} x_1^{i_1} x_2^{i_2} \cdots x_r^{i_r},$$

(*) Presentata nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) B. SEGRE, *Sulla teoria delle equazioni e delle congruenze algebriche* (Note I e II), «Rend. Accad. Naz. dei Lincei» (8), 27 (1959)₂, 155-161 e 303-311.

(2) Per talune applicazioni dei risultati conseguiti nella seconda di quelle Note, cfr. la conferenza *Sistemi di equazioni nei campi di Galois* da me tenuta il 12 aprile 1960 al «Convegno di Algebra» di Firenze (e che apparirà negli «Atti» del Convegno stesso).

ove le α denotino elementi quali si vogliano di γ , che quindi non escludiamo possano tutti od in parte annullarsi.

È chiaro allora che, assegnati comunque r polinomi

$$(2) \quad \varphi_1(x_1), \varphi_2(x_2), \dots, \varphi_r(x_r),$$

aventi rispettivamente i *gradi effettivi* (positivi):

$$n_1, n_2, \dots, n_r,$$

ogni polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ definisce un polinomio (1) tale che risulti

$$(3) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) \equiv f(x_1, x_2, \dots, x_r) \pmod{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r}$$

ed inoltre

$$(4) \quad m_1 = n_1 - 1, m_2 = n_2 - 1, \dots, m_r = n_r - 1.$$

In forza delle (4), il numero N dei coefficienti α che vengono a figurare nella (1) è dato da:

$$(5) \quad N = n_1 n_2 \dots n_r.$$

Converremo di dire che i polinomi (2) sono *semplici*, per esprimere ch'essi sono privi di radici multiple, ossia che - in γ od in un'opportuna estensione di γ - tali polinomi hanno radici:

$$(6) \quad x_1 = x_{1j_1}, x_2 = x_{2j_2}, \dots, x_r = x_{rj_r} \\ (j_1 = 1, \dots, n_1; j_2 = 1, \dots, n_2; \dots; j_r = 1, \dots, n_r),$$

rispettivamente in numero di n_1, n_2, \dots, n_r , fra loro distinte. In questa ipotesi, e avuto riguardo alla (5), è manifesto che il sistema

$$(7) \quad \varphi_1(x_1) = 0, \varphi_2(x_2) = 0, \dots, \varphi_r(x_r) = 0$$

viene ad ammettere le N soluzioni distinte (6).

L'ultima osservazione porge senz'altro la necessità delle condizioni espresse dal seguente

LEMMA I. - *Se i polinomi (2) sono semplici, affinché un polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ appartenga al modulo $(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r)$ da essi definito, e cioè risulti*

$$(8) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) \equiv 0 \pmod{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r},$$

occorre e basta che sussistano le N equazioni

$$(9) \quad F(x_{1j_1}, x_{2j_2}, \dots, x_{rj_r}) = 0 \\ (j_1 = 1, \dots, n_1; j_2 = 1, \dots, n_2; \dots; j_r = 1, \dots, n_r).$$

Ci resta dunque soltanto più da stabilire la sufficienza di queste condizioni. Riferiamoci per ciò ad un polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ che soddisfi alle (9); determinato, in relazione a questo, un polinomio (1) per cui

valgano le (3), (4), è chiaro ch'esso soddisfa conseguentemente alle N condizioni:

$$(10) \quad f(x_{1j_1}, x_{2j_2}, \dots, x_{rj_r}) = 0.$$

La parte rimanente del lemma I seguirà allora subito dalla (3), quando avremo stabilito il

LEMMA II. — *Sempre nell'ipotesi che i polinomi (2) siano semplici, un polinomio (1) — avente i gradi formali (4) — risulta di necessità (identicamente) nullo se per esso valgono le (10).*

La proprietà è evidente per $r = 1$, in quanto un polinomio non nullo in una sola variabile non può ammettere un numero di radici distinte superiore al proprio grado formale.

Potremo quindi supporre $r > 1$ e stabilire il lemma II per induzione rispetto ad r , ammettendolo nel caso di $r - 1$ variabili. All'uopo scriviamo f — com'è lecito — nella forma

$$f(x_1, x_2, \dots, x_r) = \alpha_0 x_1^{m_1} + \alpha_1 x_1^{m_1-1} + \dots + \alpha_m,$$

dove le α denotino polinomi nelle sole x_2, \dots, x_r , dei rispettivi gradi formali m_2, \dots, m_r . In base alle (10) ed al capoverso precedente, applicato ad f quale polinomio nella x_1 , si ha intanto che ognuno di quei polinomi α deve annullarsi quando vi si faccia

$$x_2 = x_{2j_2}, \dots, x_r = x_{rj_r} \quad (j_2 = 1, \dots, n_2; \dots; j_r = 1, \dots, n_r).$$

Basta ora — com'è consentito dall'ammessa induzione — applicare il lemma II ai singoli polinomi α nelle $r - 1$ indeterminate x_2, \dots, x_r , in relazione agli $r - 1$ polinomi semplici $\varphi_2(x_2), \dots, \varphi_r(x_r)$, per dedurne l'annullarsi identico di ciascuno di quelli, e quindi pure di $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$. E ciò dimostra il lemma II.

Rileviamo che, in virtù delle (1), (4), le (10) possono venir scritte più esplicitamente nella forma

$$\sum_{i_1=0}^{n_1-1} \sum_{i_2=0}^{n_2-1} \dots \sum_{i_r=0}^{n_r-1} a_{i_1 i_2 \dots i_r} x_{1j_1}^{i_1} x_{2j_2}^{i_2} \dots x_{rj_r}^{i_r} = 0.$$

Poiché il lemma II implica che queste N equazioni lineari omogenee negli N coefficienti a sussistano soltanto per valori tutti nulli di tali coefficienti, ne discende la prima parte del

COROLLARIO I. — *Se i polinomi (2) sono semplici, il determinante d'ordine N che ha per elementi i monomi $x_{1j_1}^{i_1} x_{2j_2}^{i_2} \dots x_{rj_r}^{i_r}$ (ove le $i_1 = 0, \dots, n_1 - 1$; $i_2 = 0, \dots, n_2 - 1$; \dots ; $i_r = 0, \dots, n_r - 1$ sono fisse per monomi di una stessa colonna e le $j_1 = 1, \dots, n_1$; $j_2 = 1, \dots, n_2$; \dots ; $j_r = 1, \dots, n_r$ sono fisse per monomi di una stessa riga) risulta diverso da zero.*

Qualora i polinomi (2) abbiano coefficienti direttivi unitari, tale determinante non differisce che per un fattore numerico (intero non nullo) dal prodotto delle radici quadrate dei discriminanti di detti polinomi elevate ordinatamente alle potenze di esponenti $N/n_1, N/n_2, \dots, N/n_r$.

La seconda parte si ottiene osservando che quel determinante si annulla se uno, φ_l , dei polinomi (2) ha due radici uguali, in quanto il determinante stesso viene allora ad avere N/n_l coppie disgiunte di righe uguali. Esso (che manifestamente risulta in ogni caso un polinomio a coefficienti interi nelle x_{ij}) è quindi divisibile per ciascuna delle

$$(x_{lj_l} - x_{lj'_l})^{N/n_l} \quad (l = 1, 2, \dots, r; j_l, j'_l = 1, 2, \dots, n_l; j_l < j'_l);$$

e non può poi differire dal prodotto di queste che per un fattore numerico (intero), avendo lo stesso grado $[(n_l - 1)N/n_l]$ di tale prodotto in ciascuna delle x_{ij} , onde l'asserto.

Notiamo che la prima parte del corollario I potrebbe trarsi dalla seconda, ove si mostrasse direttamente che il suddetto fattore numerico è diverso da zero; e da essa seguirebbe subito in tal guisa una dimostrazione autonoma del lemma II. Basta poi combinare il lemma II col lemma I per dedurne il

COROLLARIO II. - *Il solo polinomio (1) - avente i gradi formali (4) - che appartenga al modulo definito dai polinomi (2), supposti semplici, è il polinomio nullo.*

Da qui si trae che il polinomio $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ - collegato mediante le (1), (3), (4) ad un dato polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ - risulta necessariamente unico.

2. SU CERTI SISTEMI DI EQUAZIONI E SULLA RELATIVA MATRICE ASSOCIATA.

Riferiamoci ad un qualunque polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ e ad r qualsiasi polinomi (2), dei gradi effettivi n_1, n_2, \dots, n_r . Posto per abbreviare

$$(11) \quad F_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) = x_1^{i_1} x_2^{i_2} \dots x_r^{i_r} F(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

$$(i_1 = 0, \dots, n_1 - 1; i_2 = 0, \dots, n_2 - 1; \dots; i_r = 0, \dots, n_r - 1),$$

denotiamo con

$$(12) \quad f_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r)$$

i polinomi dei gradi formali (4) che soddisfanno alle

$$(13) \quad F_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) \equiv f_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) \pmod{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r}.$$

Ciascuno degli N polinomi (12) ammette un'espressione esplicita del tipo (1), in cui compaiono N coefficienti. Designeremo con \mathfrak{M} la matrice quadrata d'ordine N che ha per righe i coefficienti dei diversi polinomi (12) i cui monomi si ordinino in modo concorde (matrice definita così soltanto a meno di permutazioni di righe e di colonne), e con ρ il rango di quella. È chiaro che ρ viene allora ad esprimere il numero massimo dei polinomi (12) tra loro linearmente indipendenti.

D'altro canto, una dipendenza lineare

$$(14) \quad \sum_{i_1=0}^{m_1} \sum_{i_2=0}^{m_2} \dots \sum_{i_r=0}^{m_r} c_{i_1 i_2 \dots i_r} f_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0$$

fra i polinomi (12) può venir tradotta sotto forma equivalente come segue. Associando alla (14) il polinomio

$$(15) \quad g(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{i_1=0}^{m_1} \sum_{i_2=0}^{m_2} \cdots \sum_{i_r=0}^{m_r} c_{i_1 i_2 \dots i_r} x_1^{i_1} x_2^{i_2} \cdots x_r^{i_r},$$

appare manifesto che la stessa (14) — in forza delle (11), (13) — implica la

$$(16) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) g(x_1, x_2, \dots, x_r) \equiv 0 \pmod{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r}.$$

Viceversa, da questa segue intanto subito la

$$\sum_{i_1=0}^{m_1} \sum_{i_2=0}^{m_2} \cdots \sum_{i_r=0}^{m_r} c_{i_1 i_2 \dots i_r} f_{i_1 i_2 \dots i_r}(x_1, x_2, \dots, x_r) \equiv 0 \pmod{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r},$$

in virtù delle (15), (11), (13); da qui — in base al lemma II — si trae poi appunto la (14), quando beninteso i polinomi (2) vengano supposti *semplici*.

In quest'ultima ipotesi — usufruendo del lemma I — perverremo ad esprimere altrimenti la (16), secondo quanto ora mostreremo. Denotiamo all'uopo con k il numero delle soluzioni (x_1, x_2, \dots, x_r) distinte del sistema

$$(17) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0, \quad \varphi_1(x_1) = 0, \varphi_2(x_2) = 0, \dots, \varphi_r(x_r) = 0$$

(appartenenti a γ o ad un'estensione di γ), talché sarà $0 \leq k \leq N$. In altri termini, ciò significa che — fra le N distinte soluzioni (6) del sistema (7) — ve ne sono precisamente k che annullano il polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$. Ebbene, in forza del lemma I, la (16) è *equivalente* a ciò che le $N - k$ soluzioni (6) rimanenti abbiano ad annullare il polinomio (15): e ciò viene a tradursi in $N - k$ equazioni lineari omogenee nelle c , le quali risultano fra loro *linearmente indipendenti* in virtù della prima parte del corollario I (dato che la matrice dei coefficienti delle suddette equazioni, essendo formata da $N - k$ righe del determinante considerato in quel corollario, non può che avere rango $N - k$).

Basta poi raffrontare la deduzione finale dell'ultimo capoverso con quella dell'antipenultimo, e tenere conto del penultimo capoverso e della (5), per dedurre il

TEOREMA I. — *Nell'ipotesi che i polinomi (2) (dei gradi effettivi n_1, n_2, \dots, n_r) siano semplici, il numero k delle soluzioni distinte del sistema (17) risulta espresso dalla*

$$(18) \quad k = n_1 n_2 \cdots n_r - \rho,$$

ove ρ denoti il rango della matrice quadrata \mathfrak{N} (d'ordine $N = n_1 n_2 \cdots n_r$) associata nel modo suindicato ai primi membri delle equazioni di quel sistema.

Riferiamoci infine, più generalmente, ad un sistema della forma

$$(19) \quad \begin{cases} F_1(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0, \dots, F_s(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0 \\ \varphi_1(x_1) = 0, \varphi_2(x_2) = 0, \dots, \varphi_r(x_r) = 0; \end{cases}$$

ed osserviamo che le soluzioni di questo sono precisamente le stesse del sistema che si ottiene dalle (17) assumendovi

$$(20) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) = \sum_{l=1}^s \lambda_l F_l(x_1, x_2, \dots, x_r),$$

dove $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s$ denotino s indeterminate e si ampli il campo γ in $\gamma(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s)$. Con ciò gli elementi della matrice \mathfrak{M} relativa a quest'ultimo sistema risultano forme lineari in tali indeterminate, e dal teorema I segue tosto il

TEOREMA II. - *Nell'ipotesi che i polinomi (2) siano semplici, il numero k delle soluzioni distinte del sistema (19) è dato ancora dalla (18), dove attualmente ρ denoti il rango della matrice \mathfrak{M} associata nel modo suindicato ai polinomi (20) e (2).*

3. SUI SISTEMI DI EQUAZIONI ALGEBRICHE SOPRA UN CAMPO FINITO.

Applichiamo in particolare gli sviluppi precedenti al caso in cui γ sia un campo finito, il cui ordine denoteremo con q , e si assuma

$$(21) \quad \varphi_l(x_l) = x_l^q - x_l \quad \text{per } l = 1, 2, \dots, r.$$

Presentemente $n_1 = n_2 = \dots = n_r = q$, $n_1 n_2 \dots n_r = q^r$ ed i polinomi (2) sono tutti semplici, le soluzioni (*a priori* in γ od in un'estensione di γ) del sistema (7) essendo tutte e sole quelle che si ottengono attribuendo ad x_1, x_2, \dots, x_r valori arbitrari in γ . Inoltre, la matrice quadrata \mathfrak{M} è ora d'ordine q^r : una sua riga risulta formata dai coefficienti del polinomio $f_{00\dots 0}(x_1, x_2, \dots, x_r)$, il quale non è altro che l' $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ definito da $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ in base alle (3), (4), (21), e similmente per le altre righe.

Dai teoremi I e II segue così il

TEOREMA III. - *Dato un qualunque polinomio $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$ a coefficienti in un campo finito γ , d'ordine q , si può associare a quello una certa matrice quadrata \mathfrak{M} , d'ordine q^r , i cui elementi risultano somme di coefficienti di $F(x_1, x_2, \dots, x_r)$. Ebbene, l'equazione*

$$(22) \quad F(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0$$

ammette in γ esattamente

$$k = q^r - \rho$$

soluzioni distinte, ove ρ denoti il rango della suddetta matrice.

La conclusione può venire trasportata ad un qualunque sistema di equazioni algebriche sopra γ :

$$(23) \quad F_1(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0, \dots, F_s(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0,$$

bastando all'uopo sostituire le (23) con una sola equazione (22), il cui primo

membro sia dato dalla (20) (talché gli elementi di \mathfrak{M} risultano ora forme lineari nelle s indeterminate $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_s$).

Ne discende che:

Affinché l'equazione (22) od il sistema (23) ammetta qualche soluzione in γ , occorre e basta che sia nullo il determinante della corrispondente matrice \mathfrak{M} .

Argomentazioni analoghe alle precedenti possono venire svolte in casi consimili, poggiando ancora sui §§ 1, 2. Così, ad esempio, il numero k' delle soluzioni dell'equazione (22), o del sistema (23), date da elementi x_1, x_2, \dots, x_r di γ tutti diversi da zero si esprime con la

$$k' = (q - 1)^r - \rho',$$

ove ρ' denoti il rango di una certa matrice quadrata \mathfrak{M}' , d'ordine $(q - 1)^r$, ottenibile – similmente alla \mathfrak{M} suddetta – usufruendo dei polinomi

$$\varphi'_l(x_l) = x_l^{q-1} - 1 \quad (\text{per } l = 1, 2, \dots, r)$$

in luogo dei (21). Nel caso particolare $r = s = 1$, quell' \mathfrak{M}' diventa una matrice quadrata circolante generale d'ordine $q - 1$, ad elementi in γ ; si riottiene in tal guisa uno dei risultati della Nota I citata in principio, alla quale rinviamo per gli opportuni raffronti.

Magnetofluidodinamica. — *Sull'equilibrio adiabatico magneto-dinamico di una massa fluida gassosa gravitante, in rotazione non uniforme.* Nota (*) del Corrisp. CATALDO AGOSTINELLI.

1. In una Nota precedente, pubblicata in questi « Rendiconti »⁽¹⁾, avevo stabilito le equazioni dell'equilibrio adiabatico magneto-dinamico di una massa gassosa, supposta di conducibilità elettrica infinita, in cui per effetto delle correnti di conduzione si genera un campo magnetico, soggetta alla propria gravitazione e rotante uniformemente intorno a un asse baricentrale.

Poiché nel caso delle masse gassose stellari, come quella del Sole, la ipotesi della rotazione uniforme non rispecchia esattamente la realtà, ma, come mostrano le osservazioni essa varia sia colla latitudine e sia con la distanza dall'asse, ho voluto in questa Nota indagare come, nel caso della rotazione non uniforme si modificano le equazioni dell'equilibrio relativo della detta massa gassosa.

Supponendo che la velocità angolare di rotazione non dipenda dall'angolo di rotazione φ , si riconosce anche in questo caso come la distribuzione del campo magnetico, della densità e della pressione è necessariamente a simmetria assiale.

Nel caso generale in cui nessuna delle tre componenti del campo magnetico è nulla, la questione si riduce alla considerazione di due equazioni differenziali alle derivate parziali del 2° ordine in cui sono incognite la funzione del campo magnetico e la densità.

Se si suppone, invece che il campo magnetico si riduca alla sola componente trasversale, il problema diventa più semplice ed esso si riconduce agevolmente all'integrazione di un'equazione alle derivate parziali del 2° ordine in cui è incognita la sola densità, la quale va determinata con la condizione che essa si annulli al contorno.

2. Come nella Nota citata, e con le notazioni ivi adoperate, le equazioni da considerare sono:

$$(1) \quad \text{rot}(\mathbf{v} \wedge \mathbf{H}) = 0, \quad (2) \quad \text{div} \mathbf{H} = 0$$

$$(3) \quad \text{grad } p = \frac{\mu}{4\pi} \text{rot} \mathbf{H} \wedge \mathbf{H} + \frac{1}{2} \omega^2 \rho \text{grad } r^2 + \rho \text{grad } U$$

$$(4) \quad p = C\rho^\gamma, \quad (5) \quad \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0,$$

(*) Presentata nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) C. AGOSTINELLI, *Sulle equazioni dell'equilibrio adiabatico magneto-dinamico di una massa fluida gassosa uniformemente rotante e gravitante*, « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei », serie VIII, vol. XXVI, fasc. 5. - Maggio 1959.

dove la velocità \mathbf{v} delle particelle fluide è data da

$$(6) \quad \mathbf{v} = r^2 \omega \operatorname{grad} \varphi$$

e la velocità angolare ω è da considerare funzione delle coordinate cilindriche r, z . Segue allora dalla (6) $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$, e pertanto la (5) porge

$$\frac{\partial \rho}{\partial \varphi} = 0,$$

cioè la densità ρ , e quindi la pressione p sono indipendenti dall'anomalia φ .

Dalla (1) si ha inoltre che esiste una funzione Φ tale che

$$(7) \quad \mathbf{v} \wedge \mathbf{H} = \operatorname{grad} \Phi$$

con Φ necessariamente indipendente da φ . Si ricava inoltre dalla (7)

$$(7') \quad r\omega H_z = \frac{\partial \Phi}{\partial r}, \quad r\omega H_r = -\frac{\partial \Phi}{\partial z},$$

da cui segue che le componenti H_r, H_z del campo magnetico saranno anche indipendenti dall'anomalia φ .

Osserviamo che dalla (7) si ha

$$\operatorname{grad} \Phi \times \mathbf{H} = 0, \quad \operatorname{grad} \Phi \times \mathbf{v} = 0,$$

e quindi le linee di forza magnetica giacciono sulle superficie $\Phi = \text{costante}$, e queste sono anche superficie fluide.

Eliminando la funzione Φ dalle (7') si ottiene

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial z} (r\omega H_r) + \frac{\partial}{\partial r} (r\omega H_z) = 0$$

mentre dalla (2) si ha

$$(9) \quad \frac{\partial}{\partial r} (r H_r) + \frac{\partial}{\partial z} (r H_z) + \frac{\partial H_\varphi}{\partial \varphi} = 0.$$

Moltiplicando ambo i membri della (9) per ω , e sottraendo quindi dalla (8), si ha ancora:

$$(10) \quad r H_r \frac{\partial \omega}{\partial r} + r H_z \frac{\partial \omega}{\partial z} - \omega \frac{\partial H_\varphi}{\partial \varphi} = 0.$$

Ma ω, H_r, H_z sono indipendenti da φ , perciò anche la componente H_φ , che dovrà essere una funzione uniforme, sarà indipendente da φ .

Le equazioni (9) e (10) si riducono allora alle seguenti:

$$(9') \quad \frac{\partial}{\partial r} (r H_r) + \frac{\partial}{\partial z} (r H_z) = 0$$

$$(10') \quad r H_r \frac{\partial \omega}{\partial r} + r H_z \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0.$$

Dalla (9') si ha che dovrà esistere una funzione $V(r, z)$ tale che

$$(11) \quad H_r = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial z}, \quad H_z = \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r},$$

e pertanto la (10') diventa:

$$\frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial \omega}{\partial r} = 0,$$

la quale mostra che la velocità angolare ω sarà funzione di V :

$$(12) \quad \omega = \omega(V).$$

In base ai risultati ottenuti si ha ora:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial z} \text{grad } r + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \text{grad } z + r H_\varphi \text{grad } \varphi = \\ &= \text{grad } V \wedge \text{grad } \varphi + r H_\varphi \text{grad } \varphi, \\ \text{rot } \mathbf{H} &= -\nabla_2 V \cdot \text{grad } \varphi + \text{grad } (r H_\varphi) \wedge \text{grad } \varphi \\ (13) \quad \text{rot } \mathbf{H} \wedge \mathbf{H} &= -\frac{\nabla_2 V}{r^2} \text{grad } V - \frac{1}{2r^2} \text{grad } (r H_\varphi)^2 - \\ &\quad - \frac{1}{r} \left[\frac{\partial (r H_\varphi)}{\partial r} \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial (r H_\varphi)}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial r} \right] \text{grad } \varphi, \end{aligned}$$

dove per semplicità si è posto:

$$(14) \quad \nabla_2 V = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \equiv \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}.$$

cioè ∇_2 è l'operatore differenziale associato al Δ_2 di Laplace.

Sostituendo la (13) nell'equazione (3) del moto, e osservando che p ed U sono indipendenti dall'anomalia φ , si deduce che deve essere

$$\frac{\partial (r H_\varphi)}{\partial r} \frac{\partial V}{\partial z} - \frac{\partial (r H_\varphi)}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial r} = 0$$

e quindi $r H_\varphi$, così come ω , sarà una funzione di V :

$$(15) \quad r H_\varphi = F(V).$$

Dividendo allora per ρ ambo i membri della (3), e tenendo conto della (4), si ottiene:

$$(16) \quad \text{grad} \left(\frac{C_\gamma}{\gamma-1} \rho^{\gamma-1} - U \right) = -\frac{\mu}{4\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \left(\nabla_2 V + \frac{1}{2} \frac{dF^2}{dV} \right) \text{grad } V + r \omega^2 \text{grad } r.$$

Essendo ω funzione di V si può scrivere anche

$$\begin{aligned} (16') \quad \text{grad} \left(\frac{C_\gamma}{\gamma-1} \rho^{\gamma-1} - U - \frac{1}{2} \omega^2 r^2 \right) &= \\ &= - \left[\frac{\mu}{4\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \left(\nabla_2 V + \frac{1}{2} \frac{dF^2}{dV} \right) + \frac{1}{2} r^2 \frac{d\omega^2}{dV} \right] \text{grad } V \end{aligned}$$

e questa è integrabile se la quantità fra parentesi quadra è una funzione di V , che indichiamo con dG/dV , cioè

$$(17) \quad \frac{\mu}{4\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \left(\nabla_2 V + \frac{1}{2} \frac{dF^2}{dV} \right) + \frac{1}{2} r^2 \frac{d\omega^2}{dV} = \frac{dG}{dV}.$$

In questo caso dalla (16') si ottiene l'integrale

$$(18) \quad \frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U - \frac{1}{2} \omega^2 r^2 + G(V) = \text{costante}.$$

Nel caso particolarmente importante in cui ω^2 ed rH_φ si suppongano funzioni lineari di V , e così pure la $G(V)$, ponendo

$$(19) \quad \omega^2 = \omega_0^2 + \alpha_0 V$$

$$(20) \quad F \equiv r H_\varphi = kV; \quad (21) \quad G = \beta_0 V,$$

con ω_0 , α_0 , β_0 e k , costanti, la (17) e l'integrale (18) diventano rispettivamente

$$(22) \quad \nabla_z V + k^2 V + \frac{4\pi}{\mu} r^2 \rho \left(\frac{1}{2} \alpha_0 r^2 - \beta_0 \right) = 0$$

$$(23) \quad \frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U - \frac{1}{2} \omega^2 r^2 + \beta_0 V = \text{cost.}$$

Dalla (23) si può eliminare il potenziale U delle forze newtoniane di mutua attrazione, applicando ad ambo i membri il Δ_z di Laplace e ricordando la equazione di Poisson. Si ha così:

$$(24) \quad \Delta_z \left[\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - \frac{1}{2} r^2 (\omega_0^2 + \alpha_0 V) + \beta_0 V \right] + 4\pi f\rho = 0.$$

Associando questa equazione alla (22) si viene ad avere un sistema di due equazioni differenziali alle derivate parziali del 2° ordine in cui sono inconnute la funzione V del campo magnetico e la densità ρ .

Osserviamo che per $\alpha_0 = 0$ ci si riduce al caso in cui la velocità angolare ω è costante. In questo caso, scrivendo $-1/k$ al posto di β_0 , le equazioni (22) e (24) vengono a coincidere rispettivamente con le equazioni (24) e (25) della Nota citata.

3. Consideriamo ora il caso in cui il campo magnetico \mathbf{H} è diretto trasversalmente rispetto all'asse di rotazione, sia cioè $H_r = H_z = 0$, e quindi:

$$(25) \quad \mathbf{H} = r H_\varphi \text{ grad } \varphi.$$

Segue:

$$\text{rot } \mathbf{H} = \text{grad } (r H_\varphi) \wedge \text{grad } \varphi$$

$$\text{rot } \mathbf{H} \wedge \mathbf{H} = -\frac{1}{2r^2} \text{grad } (r H_\varphi)^2$$

e l'equazione (3) del moto porge

$$(26) \quad \text{grad} \left(\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U \right) = -\frac{\mu}{8\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \text{grad } (r H_\varphi)^2 + \frac{1}{2} \omega^2 \text{grad } r^2,$$

dalla quale seguono le due equazioni scalari

$$(27) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U \right) = -\frac{\mu}{8\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \frac{\partial (r H_\varphi)^2}{\partial r} + r \omega^2 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U \right) = -\frac{\mu}{8\pi} \frac{1}{r^2 \rho} \frac{\partial (r H_\varphi)^2}{\partial z}. \end{cases}$$

Per l'integrabilità di queste equazioni deve essere verificata la condizione:

$$(28) \quad \frac{\mu}{8\pi} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2 \rho} \right) \frac{\partial (r H_\varphi)^2}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r^2 \rho} \right) \frac{\partial (r H_\varphi)^2}{\partial r} \right] + r \frac{\partial \omega^2}{\partial z} = 0.$$

Nel caso di ω costante questa condizione richiede che $r H_\varphi$ sia una funzione di $r^2 \rho$. Per ω non costante porremo

$$(29) \quad r H_\varphi = F(r^2 \rho) \cdot f(r) + g(r),$$

con F funzione per ora arbitraria di $r^2 \rho$, ed f, g funzioni pure arbitrarie della sola r . Sostituendo nella (28) si ha:

$$(30) \quad \frac{\mu}{8\pi} \frac{1}{(r^2 \rho)^2} \frac{\partial (r^2 \rho)}{\partial z} \left[F^2 \frac{df^2}{dr} + 2F \frac{d(fg)}{dr} + \frac{dg^2}{dr} \right] + r \frac{\partial \omega^2}{\partial z} = 0.$$

Se per semplicità si pone:

$$(31) \quad \Phi(r^2 \rho) = \int_0^{r^2 \rho} F^2(\xi) \frac{d\xi}{\xi^2}, \quad \Psi(r^2 \rho) = \int_0^{r^2 \rho} F(\xi) \frac{d\xi}{\xi^2},$$

la (30) si può scrivere

$$\frac{\mu}{8\pi} \frac{\partial}{\partial z} \left[\Phi \frac{df^2}{dr} + 2\Psi \frac{d(fg)}{dr} - \frac{1}{r^2 \rho} \frac{dg^2}{dr} \right] + r \frac{\partial \omega^2}{\partial z} = 0$$

da cui si ricava

$$(32) \quad \omega^2 = \chi(r) - \frac{\mu}{8\pi} \frac{1}{r} \left[\Phi \frac{df^2}{dr} + 2\Psi \frac{d(fg)}{dr} - \frac{1}{r^2 \rho} \frac{dg^2}{dr} \right],$$

essendo $\chi(r)$ un'altra funzione arbitraria di r .

Sostituendo nelle (27) in luogo di $r H_\varphi$ e di ω^2 , rispettivamente i valori espressi dalle (29) e (32), e ponendo ancora:

$$(33) \quad M(r^2 \rho) = \frac{F^2}{r^2 \rho} + \Phi, \quad N(r^2 \rho) = \frac{F}{r^2 \rho} + \Psi,$$

esse diventano:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U + \frac{\mu}{8\pi} (M f^2 + 2 N f g) - \int_0^r r \chi(r) dr \right] &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U + \frac{\mu}{8\pi} (M f^2 + 2 N f g) \right] &= 0 \end{aligned}$$

dalle quali segue l'integrale:

$$(34) \quad \frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} - U + \frac{\mu}{8\pi} (M f^2 + 2 N f g) - \int_0^r r \chi(r) dr = \text{cost.}$$

Prendendo al solito il Δ^2 di Laplace di ambo i membri si può eliminare il potenziale U e ridursi ad un'equazione in cui è incognita la sola densità ρ ; cioè:

$$(35) \quad \Delta^2 \left[\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} + \frac{\mu}{8\pi} (M f^2 + 2 N f g) - \int_0^r r \chi(r) dr \right] + 4\pi f \rho = 0.$$

Se in particolare poniamo:

$$g = 0, \quad F = r^2 \rho$$

si ha:

$$(36) \quad r H_{\varphi} = r^2 \rho \cdot f(r), \quad \omega^2 = \chi(r) - \frac{\mu}{4\pi} r \rho f f',$$

e l'equazione (35) in ρ diventa:

$$(37) \quad \Delta^2 \left[\frac{C_Y}{Y-1} \rho^{Y-1} + \frac{\mu}{4\pi} r^2 \rho \cdot f^2 - \int_0^r r \chi(r) dr \right] + 4\pi f \rho = 0,$$

che al solito si può trasformare ponendo $Y = 1 + 1/\nu$, e $\rho = u^\nu$.

Se più in particolare si pone $f = k$ (costante), ci si riduce al caso in cui la velocità angolare ω è funzione soltanto di r , o addirittura è costante, se anche χ si pone uguale a costante.

Chimica. — *Struttura cristallina della poliacetaldeide isotattica* (*).

Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI e IVANO WALTER BASSI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

In una Nota precedente [1] è stato riferito sulla sintesi da noi effettuata nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano di un nuovo polimero isotattico cristallino a concatenamento poliacetalico dell'aldeide acetica.

In tale Nota sono stati anche forniti alcuni dati preliminari riguardanti la caratterizzazione roentgenografica di questo nuovo polimero.

Dagli spettri di fibra, nei quali è possibile osservare più di un centinaio di riflessi, era stato possibile ricostruire interamente il reticolo reciproco. La cella elementare della polialdeide acetica è tetragonale ed ha costanti:

$$a = 14,63 \pm 0,10 \text{ \AA} \quad c = 4,79 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

gruppo spaziale $14_1/a$.

Il numero di unità monomeriche contenute nella cella elementare è 16, e siccome 16 è il numero di posizioni generali equivalenti contenute nel gruppo spaziale [2], le unità monomeriche di ogni singola catena debbono necessariamente ripetersi lungo elementi di simmetria del gruppo.

Gli unici elementi di simmetria del gruppo che consentono una ripetizione con traslazione lungo c , sono i due assi quaternari destrorgiri 4_1 ed i due assi quaternari levorgiri 4_3 . Ne avevamo dedotto che la catena doveva essere necessariamente di forma elicoidale e questo risultato ci aveva consentito di assegnare al polimero una configurazione isotattica [3].

CONFORMAZIONE DELLA CATENA.

La conoscenza della simmetria della catena e del periodo di ripetizione lungo il suo asse ci ha permesso una ricostruzione univoca della forma geometrica della catena stessa [4].

Abbiamo supposto ragionevolmente che gli angoli \widehat{COC} e \widehat{OCO} siano tetraedrici ($\varphi = 109^\circ 30'$), ed assunto per la distanza C—O il valore di $1,43 \text{ \AA}$, che è la media dei migliori valori trovati per composti analoghi a basso peso molecolare [5].

Sotto queste condizioni, è possibile determinare gli angoli σ_1 e σ_2 di rotazione interna relativi ai legami O—C che caratterizzano la conformazione della catena elicoidale [6].

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

La convenzione con cui tali angoli sono stati da noi misurati, in modo che siano consistenti con le formule che riporteremo sotto, differisce dalla convenzione usata in un nostro precedente lavoro [7], ed è la seguente (fig. 1). Chiamati L_1 , L_2 e L_3 tre legami successivi, lungo la catena, stabiliamo che l'angolo σ tra il piano $L_1 L_2$ e $L_2 L_3$ (cioè l'angolo di rotazione interna relativo a L_2) è inferiore a 180° se, guardando parallelamente a L_2 , dalla parte di L_3 , si deve ruotare L_3 in senso orario di un angolo inferiore a 180° per portarlo a ricoprire L_1 ; o, che è lo stesso, se, guardando parallelamente a L_2 ,

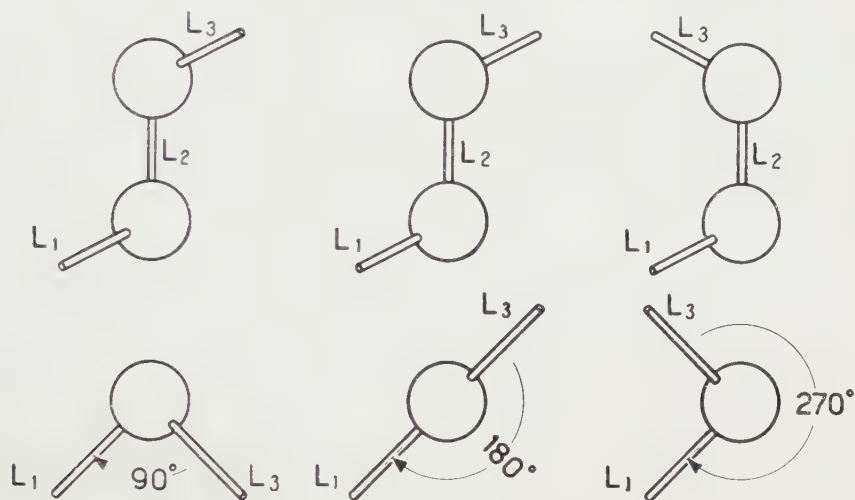


Fig. 1. - Illustrazione della convenzione usata per misurare gli angoli σ di rotazione interna.

dalla parte di L_1 , si deve ruotare L_1 in senso orario di un angolo inferiore a 180° per portarlo a ricoprire L_3 .

Il periodo di ripetizione lungo l'asse della catena per unità monomerica d , gli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 e l'angolo θ tra le proiezioni normali all'asse della catena di due atomi che si succedono sulla stessa elica sono collegati dalle relazioni generali:

$$(1) \quad d = 2l \sin^2 \Phi / 2 \sin \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \frac{1}{\sin \theta / 2}$$

$$(2) \quad 2 \cos \theta = 2 \cos \sigma_1 \cos \sigma_2 + 2 \cos \Phi \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 - \sin^2 \Phi (1 + \cos \sigma_1) \cdot (1 + \cos \sigma_2)$$

dove l è la lunghezza dei legami L lungo la catena, e Φ è l'angolo tra due legami successivi.

Nel nostro caso è, sperimentalmente, $d = 4,78/4 \text{ \AA} = 1,195 \text{ \AA}$, $\theta = 90^\circ$. Ponendo per le ragioni suesposte, $r = 1,43 \text{ \AA}$, $\Phi = 109^\circ 30'$, si ottiene, dalla risoluzione grafica della (2), sotto la condizione (1):

$$\sigma_1 = 277,5^\circ \quad \sigma_2 = 135^\circ \quad (\text{elica destra})$$

$$\sigma_1 = 82,5^\circ \quad \sigma_2 = 225^\circ \quad (\text{elica sinistra})$$

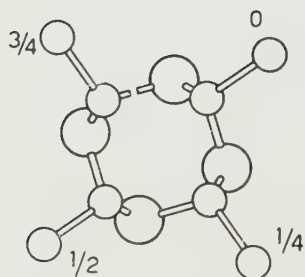
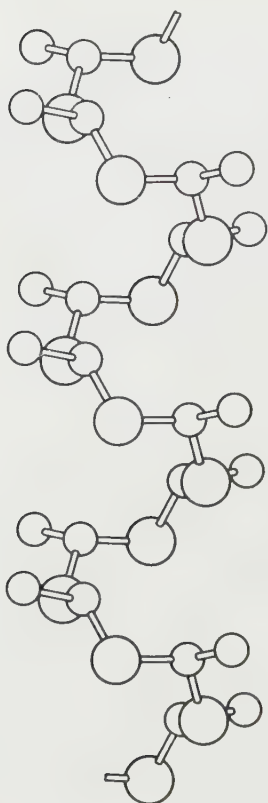


Fig. 2. - Proiezione in un piano normale ed in un piano parallelo all'asse della catena di una macromolecola di poliacetaldeide.

Il raggio r delle due eliche coassiali su cui giacciono rispettivamente gli atomi di ossigeno e di carbonio della catena poliacetalica si ricava dalla relazione generale:

$$r = \frac{(4l^2 \sin^2 \Phi/2 - d^2)^{1/2}}{2 \sin \theta/2}$$

ed è $r = 1,42 \text{ \AA}$.

Il modello che ne risulta, ponendo eguali a $109^\circ 30'$ anche i due angoli $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, è mostrato nella fig. 2.

MODO DI IMPACCHETTAMENTO DELLE MACROMOLECOLE.

Nella cella elementare della poliacetaldeide sono contenuti 4 tronchi di catena, due a conformazione destra e due a conformazione sinistra, in corrispondenza ai due assi 4_1 ed ai due assi 4_3 .

Per stabilire l'orientamento delle macromolecole elicoidali nella cella, e la loro disposizione lungo z , abbiamo cercato per primo, se, coi vincoli imposti dalle dimensioni e dalla simmetria del reticolo, non ci fosse una unica soluzione del problema, capace di fornire contatti di van der Waals tra atomi di molecole diverse, non inferiori a quelli comunemente trovati in composti a basso peso molecolare.

I contatti tra macromolecole diverse sono da attendersi prevalentemente tra gruppi metilici, che distano dall'asse $2,9 \text{ \AA}$, mentre il raggio della catena è di $1,42 \text{ \AA}$.

Seguendo un criterio già utilizzato in nostri precedenti lavori [8] abbiamo studiato l'andamento della distanza di contatto tra gruppi metilici di macromolecole adiacenti per tutti i possibili orientamenti di una macromolecola nei riguardi dell'asse. I risultati di tale studio sono mostrati in forma grafica nella fig. 3. In ascisse è riportato per ogni orientamento possibile l'angolo formato da uno degli assi equatoriali e dalla retta OD (congiungente il centro della macromolecola con un gruppo metilico, fig. 4). In ordinate sono riportate le proiezioni su ab delle distanze fra il gruppo metilico considerato ed i due gruppi metilici di una molecola adiacente che ad esso si affacciano.

Se si accetta che la distanza tra due gruppi metilici non possa essere inferiore a $4,1 \text{ \AA}$, la distanza, in proiezione su ab , non può essere inferiore a $\sqrt{(4,1)^2 - (c/2)^2} = 3,33 \text{ \AA}$; e ciò solo nel caso favorevole che i due gruppi metilici risultino sfalsati al massimo tra loro lungo z . Ciò vincola severamente le possibili soluzioni del problema. Ricordando inoltre che se uno dei due gruppi metilici è sfalsato di $1/2 c$ l'altro necessariamente è sfalsato solo di $1/4 c$, si può dedurre che sotto le condizioni precedentemente esposte la macromolecola risulta vincolata ad assumere l'orientamento $\varphi = 33^\circ$.

Per questo orientamento anche le distanze di contatto tra gruppi metilici collegati per simmetria agli assi binari presenti nella cella sono superiori a $4,1 \text{ \AA}$. Qualora si vogliano considerare i contatti tra gruppi metilici ed atomi della catena della macromolecola adiacente, occorre tener presente che, dato un certo φ , e quindi fissata la posizione dei metili ed il senso di spiralizzazione della catena, la catena stessa può avere due orientamenti diversi, anticlini tra loro e non equivalenti dal punto di vista dei contatti intramolecolari, corrispondenti alle due possibilità che la retta AO (congiungente l'atomo di ossigeno con il centro della catena) formi con l'asse di riferimento un angolo $\varphi_0 > \varphi$ (catena a tratto pieno) oppure che la retta AO(') formi un angolo $\varphi_0 < \varphi$ (catena tratteggiata) (fig. 5).

Le distanze di contatto tra gruppi metilici ed atomi della catena della macromolecola adiacente non permettono di decidere tra le due possibilità: mentre le distanze $\text{CH}_3\text{—CH}$ sono sempre superiori ai $4,5 \text{ \AA}$, le distanze $\text{CH}_3\text{—O}$ risultano in un caso eguali a $3,82 \text{ \AA}$ e nell'altro a $4,34 \text{ \AA}$. Tali distanze sono per entrambi i casi superiori ai valori di distanze analoghe dei contatti di van der Waals trovati in composti a basso peso molecolare. Abbiamo pensato perciò di decidere la questione dei due possibili orientamenti della molecola con il calcolo.

CALCOLO DELLA STRUTTURA.

Il calcolo dei fattori di struttura è stato eseguito per entrambi gli orientamenti stocasticamente possibili ed inoltre per un modello in cui veniva supposto che statisticamente in ogni sito potessero vicariarsi macromolecole anticline aventi le stesse coordinate dei gruppi metilici e quindi lo stesso senso di spiralizzazione. Questo equivale a postulare una struttura in cui i due orientamenti associati all'angolo $\varphi = 33^\circ$ siano egualmente probabili. I

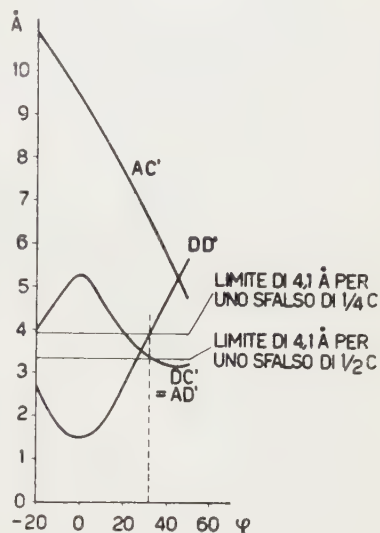


Fig. 3. — Proiezione sul piano ab della distanza di contatto di gruppi metilici di molecole adiacenti di poliacetaldeide.

contatti di van der Waals non sembrano infatti vietare che nello stesso sito macromolecole isomorfe anticline possano sostituirsi casualmente l'una per l'altra, come accade frequentemente per numerosi polimeri cristallini. In effetti il risultato del calcolo è stato pienamente soddisfacente ($R = 14\%$).

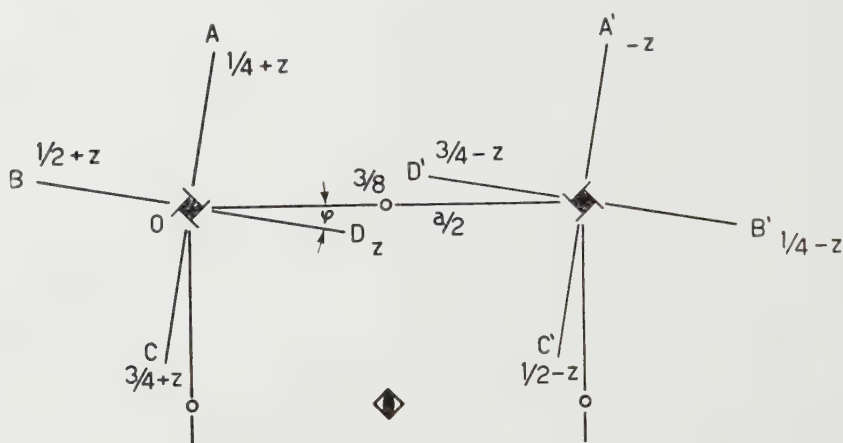


Fig. 4. - Rappresentazione schematica di due macromolecole enantiomorfe adiacenti, di poliacetaldeide. Sono indicate solo le posizioni dei gruppi metilici.

per le riflessioni equatoriali) solo per quest'ultimo modello. Nella Tabella I sono fornite le coordinate di una unità strutturale indipendente (modello a tratto pieno di fig. 5) e della sua anticlina (modello tratteggiato di fig. 5), mentre in Tabella II è riportato l'accordo tra fattori di struttura calcolati ed osservati.

TABELLA I.

*Coordinate della unità strutturale indipendente (I)
e della sua possibile vicariante statistica (II).*

(Origine in $\bar{1}$; fig. 5)

		x/a	y/b	z/c
I	CH ₃	.082	.109	.875
	CH	.164	.044	.833
	O	.153	.995	.577
II	CH ₃ (')	.082	.109	.875
	CH (')	.176	.061	.917
	O (')	.216	.091	.173

Per lo strato equatoriale abbiamo riportato, per confronto, oltre ai fattori di struttura calcolati per la struttura statistica anche quelli calcolati separatamente per le strutture corrispondenti ai modelli I e II. Per le riflessioni del II strato sono riportati i valori delle intensità calcolate, in quanto

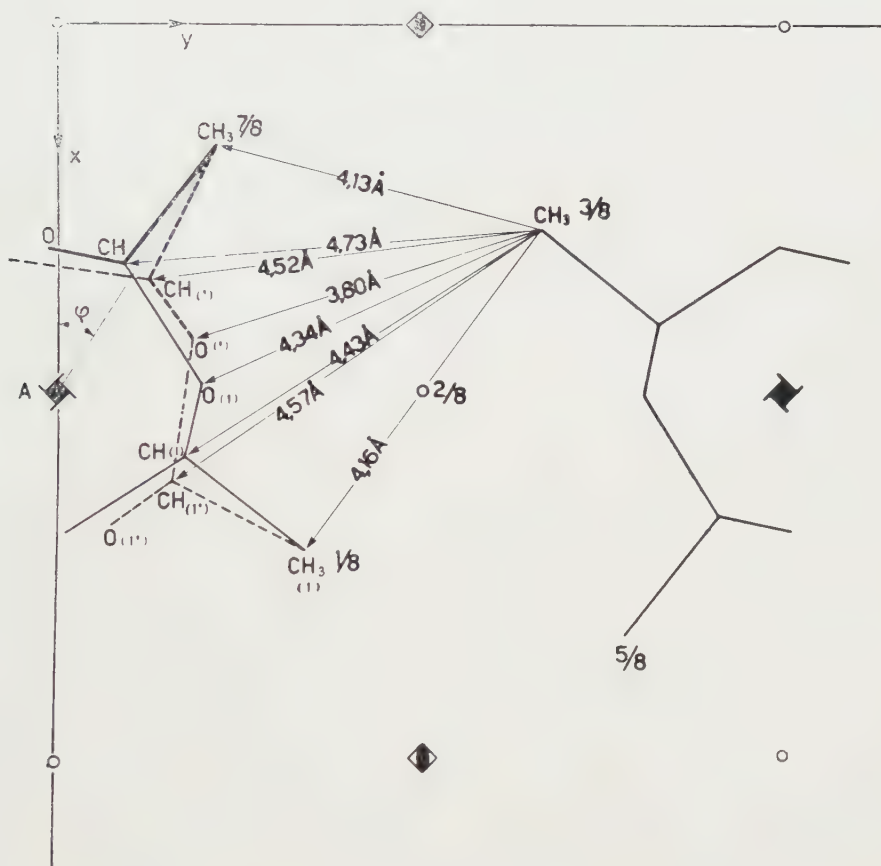


Fig. 5. — Posizione effettivamente assunta nella cella elementare dalla unità strutturale indipendente di poliacetaldeide. (La posizione della sua possibile vicariante statistica è indicata tratteggiata).

la valutazione quantitativa delle intensità osservate diviene problematica a causa dell'allargamento longitudinale delle macchie di diffrazione.

I fattori di struttura osservati sono stati ricavati dalla intensità correggendo oltre che per il fattore di Lorentz e polarizzazione anche per un fattore crescente con l'angolo di diffrazione che tiene conto del progressivo slargamento longitudinale delle righe.

I fattori di struttura osservati corrispondono in pratica alla radice quadrata dell'intensità corretta. Il fattore termico applicato è $B = 13 \text{ \AA}^2$.

TABELLA II.

Confronto fra i fattori di struttura osservati e calcolati per la poliactaldeide.

Nei valori calcolati delle riflessioni (hkl) si è tenuto conto dei contributi diversi alla riflessione del piano reticolare (hkl) e di quello (khl). I fattori di struttura riportati corrispondono a $\sqrt{F^2(hkl) + F^2(khl)}$, mentre le intensità sono proporzionali a $[F^2(hkl) + F^2(khl)] \cdot B - 13 \text{ \AA}^2 \cdot (Cu, K\alpha)$.

hkl	2 sen θ	F _{calc.} I	F _{calc.} II	F _{calc.} struttura statistica	F _{oss.}	hkl	2 sen θ	F _{calc.} struttura statistica	F _{oss.}	hkl	2 sen θ	I _{calc.} struttura statistica	I _{oss.}
200	0.211	116	115	116	127	101	0.339	11	—	112	0.661	non calc.	d
220	0.299	56	60	58	50	211	0.399	84	99	202	0.678	non calc.	—
400	0.423	27	40	34	40	301	0.452	5	11	222	0.709	170	—
420	0.472	46	24	69	47	321	0.499	18	11	312	0.725	2343	md
440	0.597	35	10	23	20	411	0.542	26	24	402	0.771	743	d
600	0.634	6	32	19	19	501	0.618	21	19	332	0.784	115	—
620	0.668	24	50	35	36	431	0.653	6	—	422	0.798	600	d
640	0.762	53	27	38	40	521	0.718	22	—	512	0.840	248	—
800	0.845	8	15	4	—	611	0.748	17	15	442	0.878	35	—
820	0.871	7	36	22	21	541	0.778	15	10	532	0.891	509	d
660	0.896	24	5	15	13	631	0.806	10	8	602	0.903	189	—
840	0.945	11	13	2	—	701	0.833	4	8	622	0.927	178	—
1000	1.056	14	11	9	11	721	0.885	7	—	712	0.985	82	—
860	1.077	12	1	6	—	651	0.910	13	14	552	0.997	6	—
1020	1.137	5	8	6	—	741	0.958	7	< 9	642	1.030	80	—
1040	1.195	< 1	2	1	—	831	1.003	2	—	732	1.061	4	—
880	1.232	6	8	7	—	901	1.025	8	< 10	802			
1060	1.267	5	2	3	—	921	1.047	7	< 10				
1200						761	1.088	6	—				
						851	1.109	9	< 10				
						941							
						1011							

DISCUSSIONE DELLA STRUTTURA.

Per quanto riguarda la forma della catena ed i contatti tra macromolecole diverse, facciamo riferimento a quanto precedentemente esposto nel corso di questo lavoro. È interessante notare come anche nella struttura della polialdeide acetica si verifichi un fenomeno di vicarianza statistica di

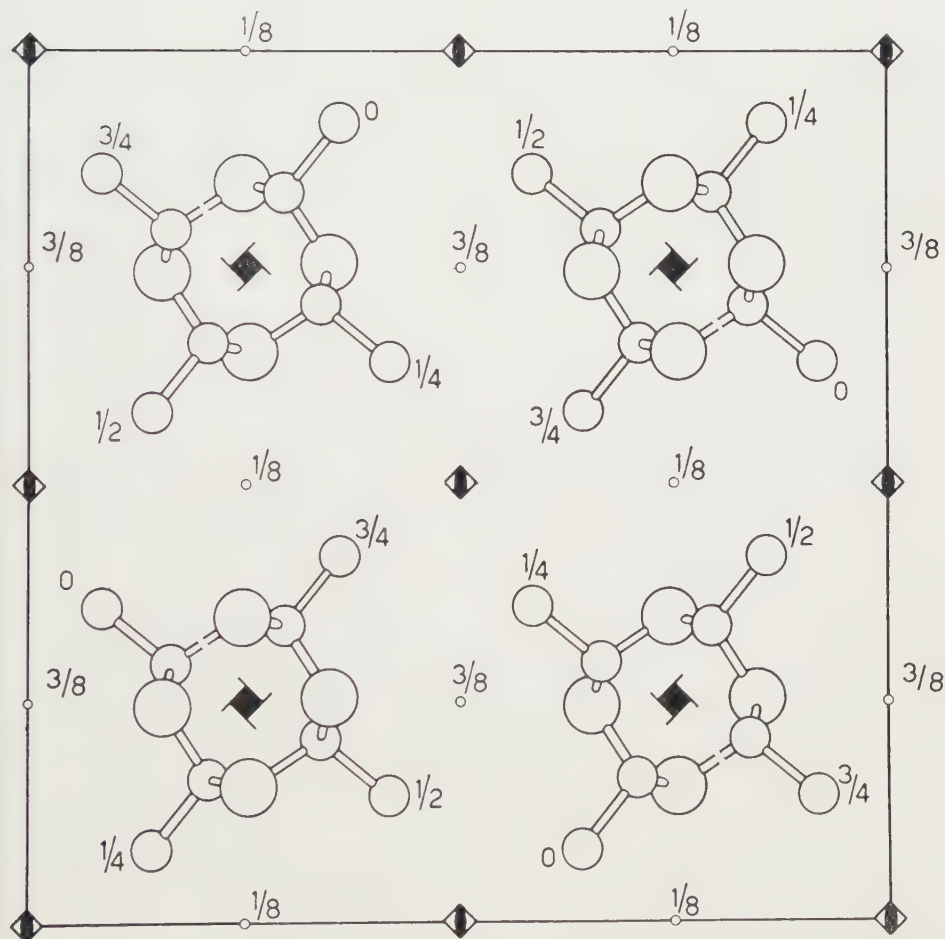


Fig. 6. — Proiezione sul piano (001) della struttura della poliacetaldeide. Per semplicità non si è tenuto conto della vicarianza statistica attorno a ciascun asse quaternario elicogiro di macromolecole isomorfe anticline.

macromolecole isomorfe anticline. Tale fenomeno era stato da noi precedentemente osservato nel polipropilene, nel poli-alfa-butene e nel polistirolo.

La compattezza della catena e la scarsa accessibilità degli atomi di ossigeno schermati dai gruppi metilici possono spiegare la completa insolubilità del prodotto nei comuni solventi. Come abbiamo già rilevato [1] la forma della catena della polialdeide acetica confrontata con quella di altri polimeri

isotattici, si avvicina più di tutte a quella del polivinilcicloesano. Mentre infatti nel polipropilene gli angoli di rotazione interna che caratterizzano la forma della catena sono $\sigma_1 = 60^\circ$, $\sigma_2 = 180^\circ$, nel polivinilcicloesano [9] essi sono $\sigma_1 = 83^\circ$, $\sigma_2 = 209^\circ$ e nella polialdeide acetica sono $\sigma_1 = 82,5^\circ$ e $\sigma_2 = 225^\circ$ rispettivamente. La deviazione degli angoli di rotazione interna da quelli del polipropilene è dovuta nel caso della polialdeide acetica al minor volume d'ingombro di un atomo di ossigeno rispetto ad un gruppo $-\text{CH}_2-$, mentre nel caso del polivinilcicloesano può essere spiegata con gli impedimenti sterici causati dal gruppo cicloesamico.

La simmetria quaternaria della catena favorisce una simmetria tetragonale della cella elementare, con un'elica destra circondata da quattro eliche sinistre e viceversa (fig. 6). Tale sistemazione può avvenire in generale nel gruppo spaziale $14_1/a$ oppure nel gruppo spaziale $14_1/cd$ [10]. Al primo gruppo spaziale appartengono i polimeri cristallini dell'aldeide acetica, dell'aldeide propionica, della *n*-butirroaldeide [11] e del vinilcicloesano [9], mentre al secondo appartengono i polimeri cristallini del *o*-metilstirolo e della alfa-vinilnaftalina [10], precedentemente da noi studiati.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, P. CHINI, I. W. BASSI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », presentato nella seduta del 16 gennaio 1960.
- [2] « Int. Tab. X-Ray Crystallography », 1, 178, The Kynoch Press. Birmingham (1952).
- [3] G. NATTA, « Atti Accad. Naz. Lincei », Memorie, 4, (8), 61 (1955).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl., 15, 9 (1960).
- [5] P. CORRADINI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », (8), 22, 504 (1957).
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Gazz. Chim. It. », 89, 784 (1959).
- [7] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 19, 453 (1955).
- [8] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Nuovo Cimento », Suppl. 15, 62, 68 e 83 (1960).
G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Nuovo Cimento », Suppl. 15, 96, 104 (1960).
- [9] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI « Makromol. Chemie », 33, 147 (1959).
- [10] G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, « Nuovo Cimento », Suppl. 15, 96, 104 (1960).
- [11] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, A. VALVASSORI, I. W. BASSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », lavoro presentato nella seduta del 16 gennaio 1960.

Chimica degli insetti. — *Sul secreto odoroso del Formicida Myrmicaria natalensis* Fred. Nota di PAOLO GRÜNANGER, ADOLFO QUILICO e MARIO PAVAN (*) presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

Proseguendo nelle ricerche da noi intraprese sulla natura chimica delle sostanze odorose e biologicamente attive dei Formicidi [1], abbiamo ora avuto occasione di esaminare la formica *Myrmicaria natalensis* Fred. (= *M. eumenoides* Gerst.) appartenente alla sottofamiglia *Myrmicinae*. Questo formicide, largamente diffuso nell'Africa centrale, nidifica nel terreno con popolazioni numerosissime e le operaie, attive cacciatrici, aggrediscono gli insetti ai cui si cibano cospargendoli con una secrezione di odore gradevole caratteristico prodotta dalle glandole velenifere. Il materiale da noi utilizzato nel presente lavoro, proveniente dal Congo [2], è stato in un primo tempo una sospensione dell'insetto in etere etilico; successivamente abbiamo trovato più agevole per il trasporto far spedire gli insetti senza aggiunta di solventi, semplicemente mescolati con NaCl in polvere che ne permette egualmente la conservazione. Abbiamo per ora potuto disporre complessivamente di circa 700 g di insetti sui quali sono state condotte le prove qui riportate.

Per l'estrazione dei componenti volatili del secreto odoroso si sono seguiti due procedimenti. Come è dettagliatamente descritto nella parte sperimentale, seguendo la prima procedura il residuo oleoso colorato rimasto dopo eliminazione del solvente dall'estratto ottenuto per prolungata macerazione a temperatura ambiente dell'insetto integro in etere etilico, è stato sottoposto a trascinamento in vapore, e i componenti volatili ripresi di nuovo con etere dal distillato acquoso. Secondo l'altro modo di procedere, gli insetti macinati a secco in un mulino a palle sono stati sottoposti direttamente a distillazione in vapore fino a cessazione del passaggio nel distillato di goccioline oleose: anche qui il condensato acquoso è stato ripreso con etere per estrarre i prodotti volatili.

Nei due casi gli estratti eterici, lavati con soluzione di NaHCO_3 per eliminare le sostanze acide che sono state esaminate a parte e seccati su Na_2SO_4 anidro, hanno lasciato dopo eliminazione del solvente un residuo liquido. Questo, sottoposto a distillazione a pressione ordinaria, passa tra 100° e 180° , con netta prevalenza di una frazione a p. e. 170° – 175° . Da 200 g di formiche, con l'una o con l'altra procedura, si ricavano all'incirca $0,4$ – $0,5$ cm³ di distillato sotto forma di liquido incolore insolubile in acqua di forte odore terpenico.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano, Centro di Chimica Industriale del C.N.R.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Nei tentativi di isolare per distillazione frazionata il componente a p. e. 170° – 175° allo stato di sufficiente purezza per l'esame chimico, siamo arrivati a circa 100 mg di un prodotto di odore caratteristico che bolliva in questo intervallo e avente un $n_D^{20} = 1,4701$.

La sostanza riduce prontamente il KMnO_4 alcalino già a freddo. Lo spettro I. R. del liquido permette di escludere la presenza di funzioni ossigenate e presenta notevoli analogie con quelli di alcuni idrocarburi terpenici monociclici [3], in particolare con quelli dei limoneni e del *p*-mentadiene- $\Delta^{2,8}$ (9), in buon accordo con quanto è suggerito dal p. di ebollizione, indice di rifrazione e caratteri organolettici del prodotto.

Lo spettro U. V. in soluzione etanolica non presenta massimi di assorbimento nella regione 220–230 m μ , ciò che porta ad escludere la presenza di doppi legami coniugati. In anidride acetica con H_2SO_4 conc. il prodotto dà solo una debole colorazione rossiccia, per cui non può trattarsi di silvestrene. Un saggio di cromatografia in fase di vapore fatto di confronto con alcuni idrocarburi terpenici naturali e sintetici, ci ha permesso di scartare il *p*-mentadiene, mentre ha indicato come più probabili i limoneni.

Abbiamo allora tentato di identificare i limoneni attraverso la formazione dei caratteristici *tetrabromuri* solidi cristallini, ma il trattamento del campione [4] ha fornito un bromuro oleoso che si è mantenuto tale anche dopo lunga conservazione.

In accordo con le indicazioni fornite dal confronto dello spettro I. R. del campione esaminato con quello dei due limoneni puri, il mancato ottenimento di un *tetrabromuro* cristallino poteva essere attribuito alla insufficiente purezza del prodotto. Abbiamo perciò fatto ricorso alla cromatografia preparativa in fase di vapore per l'isolamento allo stato puro del componente terpenico la cui presenza era stata segnalata dalle precedenti prove.

L'analisi cromatografica in vapore di un campione dell'olio p. e. 100° – 180° di fresca preparazione ha mostrato che esso è una miscela di almeno sette componenti dei quali il più abbondante (30–32 %) è un limonene. Quest'ultimo, separato allo stato puro per cromatografia in vapore come indicato nella parte sperimentale, ha fornito lo spettro I. R. (N. 1) riportato in figura e risultato identico a quelli N. 2 e N. 3 di due campioni autentici di *d*-limonene e *l*-limonene. La determinazione del potere rotatorio in CHCl_3 della piccola quantità disponibile ha dato un $[\alpha]_D^{17} = +78^{\circ}$, ciò che indica il prodotto isolato dalla *Myrmecaria natalensis* è una miscela dei due antipodi ottici con forte prevalenza ($\simeq 80\%$) della forma *d*.

Il trattamento con bromo ha fornito un *tetrabromuro* solido che ricristallizzato da metanolo fonde a 111° – 113° (5) ed è quindi costituito prevalentemente del prodotto racemico. In figura sono riportati gli spettri I. R. del *tetrabromuro* da noi ottenuto (N. 4) con quello preparato da un campione autentico di *l*-limonene (N. 5).

Per escludere che il *l*-limonene che in quantità minori accompagna il *d*-limonene nel secreto odoroso della formica studiata potesse provenire da una parziale racemizzazione di quest'ultimo in conseguenza del passaggio

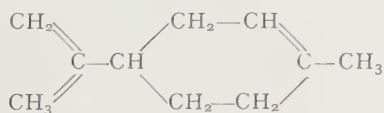
a caldo (110°) sul materiale (tricresilfosfato + celite C₂₂) di riempimento della colonna cromatografica, sono stati sottoposti ad identico trattamento due campioni puri di *l* e *d*-limonene. Gli spettri I. R. dei due campioni prima e dopo il trattamento sono rimasti identici ciò che esclude ogni alterazione di carattere chimico, mentre si è notato un leggero aumento nel valore assoluto del potere rotatorio dovuto alla ulteriore purificazione che i campioni hanno subito nel passaggio in colonna cromatografica.

Dai *lavaggi alcalini* riuniti del trattamento con soluzione di NaHCO₃ degli estratti eteri dei prodotti volatili provenienti complessivamente da circa 700 g di formiche si sono isolati, per acidificazione con H₂SO₄ ed estrazione con etere, circa g 0,2 di una miscela di *acidi grassi*. L'analisi cromatografica in fase di vapore del prodotto distillato ha permesso l'identificazione dei seguenti componenti nelle percentuali approssimative accanto indicate: *acido acetico* (35 %), *ac. propionico* (22 %), *ac. isobutirrico* (tracce), *ac. isovalerianico* (31 %).

Il ritrovamento del *d* e *l*-limonene nella *Myrmecaria natalensis* appare interessante sotto l'aspetto naturalistico e biogenetico. Costituisce infatti, a quanto ci risulta, il primo esempio di isolamento da un organismo animale di questi idrocarburi terpenici che sono estremamente diffusi nelle piante. Sostanze di natura terpenica sono state recentemente ritrovate in differenti formicidi, ma si è sempre trattato finora di derivati ossigenati come mostra la seguente Tabella riassuntiva che comprende anche i risultati della presente indagine.

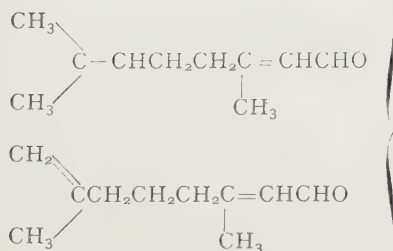
SOSTANZE DI NATURA TERPENICA ISOLATE DA FORMICIDI.

A) Serie C₁₀.



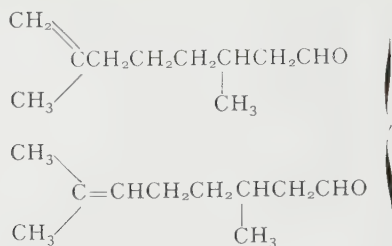
C₁₀H₁₆, *d* e *l*-limonene

In *Myrmecaria natalensis*
Fred. (Subfam. *Myrmecinae*), prodotto dall'apparato del veleno [6].

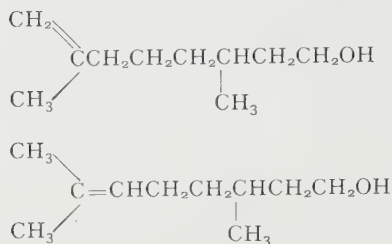


C₁₀H₁₆O, citrale

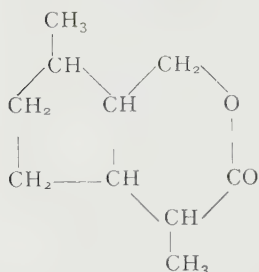
In *Atta sexdens rubropilosa*
For. (Subfam. *Myrmecinae*), prodotto dalle glandole mandibolari [7]



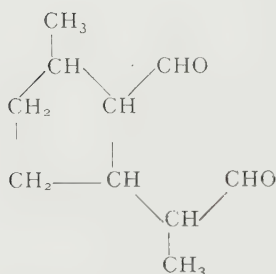
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, citronellal



$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, citronellolo



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, iridomirmecina (*)
e isoiridomirmecina (**)



$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, iridodial

In *Acanthomyops* sp. (Subfam. *Formicinae*), prodotto dalle glandole mandibolari [8].

In *Acanthomyops* Sp. [8].

(*) In *Iridomyrmex humilis* Mayr [9].

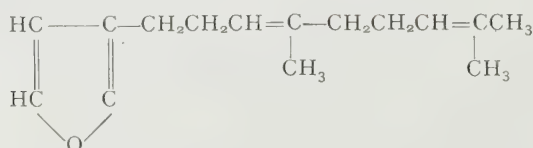
(**) In *Iridomyrmex nitidus* Mayr [10] (Subfam. *Dolichoderinae*), prodotto dalle glandole anali.

In *Iridomyrmex detectus*, Sm.

I. conifer For. [10] [11].

In *Tapinoma nigerrimum*, Nyl. (Subfam. *Dolichoderinae*), prodotto dalle glandole anali [12]

B) Serie C_{15} .



$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, dendrolasina

In *Lasius* (*Dendrolasius*), *fuliginosus* Latr. (Subfam. *Formicinae*), prodotto dalle glandole mandibolari [13].

Il limonene viene quindi a completare la serie dei terpeni e terpenoidi C_{10} ritrovati nelle formiche, che comprendeva finora solamente aldeidi, alcoli e lattoni.

Lo studio delle altre sostanze volatili rivelati dall'analisi cromatografica in fase vapore sarà completato non appena potremo disporre di materiale sufficiente per l'indagine.

PARTE SPERIMENTALE.

1. — Estrazione dei prodotti volatili della *Myrmicaria natalensis* Fred.

L'estratto etero ottenuto per prolungata macerazione a freddo in etere etilico (circa 500 cm³) di 200 g dell'insetto intero, addizionato di tre successivi lavaggi eteri (con 500 cm³ di solvente ciascuno) eseguiti per completare l'esaurimento dei prodotti estraibili, viene liberato della maggior parte del solvente per lenta distillazione a b.m. in pallone munito di colonna a spirale. Il residuo oleoso bruno di odore penetrante viene quindi sottoposto a trascinamento in vapore per separare i prodotti volatili. La prima porzione del distillato acquoso (circa 700 cm³), contenente gocce di forte odore terpenico, viene ripetutamente estratta con etere. I liquidi eteri riuniti, lavati con soluzione satura di NaHCO₃ per estrarre i prodotti acidi, e seccati su Na₂SO₄, lasciano per cauta eliminazione del solvente circa 1 cm³ di liquido leggermente giallino. Questo venne trasferito in un palloncino e frazionato a pressione ordinaria. Eliminato l'etere ancora presente, si raccolgono 0,2 cm³ di una frazione che passa tra 150° e 180°, che viene ulteriormente purificata per distillazione in bolle. Si ottengono così circa 100 mg di un liquido incolore di odore caratteristico a $n_D^{20} = 1,4701$ costituito da limonene ancora impuro. Lo spettro I. R. del liquido, presenta le seguenti bande principali (in μ): 3,26–3,46; 6,08; 6,92–6,94; 7,25; 7,31; 8,65 e 8,71; 11,26; 11,57. Un tentativo di ottenere un tetrabromuro cristallino da questo campione ha dato un prodotto oleoso che si è mantenuto tale anche dopo alcuni mesi di conservazione.

Una seconda porzione di formiche (circa 200 g) spedite dal Congo mescolate con NaCl polverizzato, viene macinata in mulino a palle e sottoposta direttamente alla distillazione in corrente di vapore. I primi 1000 cm³ di condensato acquoso vengono estratti con etere, gli estratti eteri lavati con NaHCO₃, seccati su Na₂SO₄ e svaporati attraverso colonna a spirale. Il residuo, distillato in bolle, fornisce 0,4 cm³ di un liquido incolore p. e. 100°–180° (per la maggior parte 170°–175°) di forte odore terpenico.

Una terza porzione di formiche (200 g) venne invece estratta con etere senza preventiva macinazione. Il residuo degli estratti eteri riuniti, sottoposto al trattamento già indicato, ha dato 0,45 cm³ di liquido p. e. 100°–180°. Lo spettro I. R. del prodotto grezzo presenta tutte le bande di quello ottenuto la prima volta.



Fig. 1. - Spettri I. R. (in nujol).

1. - limonene da *Myrmecaria natalensis* Fred.
2. - *d*-limonene puro.
3. - *l*-limonene puro.
4. - bromuro del limonene naturale p. f. 111°-113°.
5. - *d*-limonene tetrabromuro p. f. 103°-104°.

2. - *Analisi cromatografica in fase vapore: isolamento della miscela dei due limoneni.*

Un campione del prodotto grezzo p. e. 100° – 180° ricavato come sopra indicato viene sottoposto ad analisi cromatografica in fase vapore in apparecchio Fractovap operando nelle seguenti condizioni: gas di trasporto idrogeno; colonna di 2 m, diametro 6 mm con riempimento di tricresilfosfato su Celite C 22 (200–590 maglie/cm³); temperatura della colonna 125° ; flusso 8,2 litri/ora. Il cromatogramma rivela la presenza di almeno sette componenti, tra i quali i limoneni in ragione del 30–32 %. La separazione cromatografica di questa frazione, effettuata nelle condizioni sopra descritte ad una temperatura in colonna di 110° e un flusso di 7,4 litri/ora, ha permesso di isolare del limonene praticamente puro, come mostra lo *spettro I. R. N. 1* riportato in figura. Una determinazione di potere rotatorio in soluzione cloroformica all'1,5 % ha dato $[\alpha]_D^{17} = +78^{\circ}$. Si tratta quindi di una miscela dei due isomeri ottici con forte prevalenza della forma destrogira.

Il trattamento con bromo del prodotto (4) fornisce un *bromuro* oleoso che dopo qualche tempo solidifica. Premuto su piatto poroso e ricristallizzato da metanolo forma cristalli a p. f. 111° – 113° , il cui *spettro I. R.* in olio di paraffina (N. 4 della figura) risulta praticamente identico a quello di un campione autentico di tetrabromuro del *d*-limonene a p. f. 103° – 104° preparato per il confronto (*spettro I. R. N. 5*).

3. - *Analisi cromatografica in fase vapore degli acidi grassi volatili.*

I lavaggi alcalini riuniti provenienti dal trattamento con soluzione di NaHCO_3 degli estratti eteri di circa 700 g di formiche, vengono acidificati a freddo con H_2SO_4 diluito e quindi estratti ripetutamente con etere.

Per evaporazione del solvente rimangono circa g 0,2 di una miscela di acidi che, purificata per distillazione in bolle, viene analizzata mediante cromatografia in fase di vapore nelle condizioni sotto specificate:

gas di trasporto, idrogeno; colonna di 2 m e 6 mm di diametro; riempimento sebacato di ottilite con 15 % di acido sebacico su Celite C 22; temperatura della colonna 140° .

Vennero identificati: acido acetico (35 %); ac. propionico (22 %); ac. isobutirrico (tracce); ac. isovalerianico (31 %).

LETTERATURA.

- [1] A. QUILICO, F. PIOZZI e M. PAVAN, « Ric. Sci. », 26, 177 (1956); « Tetrahedron », 1, 177 (1957); A. QUILICO, P. GRÜNANGER e F. PIOZZI, « Tetrahedron », 1, 186 (1957); A. QUILICO, F. PIOZZI e M. PAVAN, « Rendic. Ist. Lomb. », 91, 271 (1957).
- [2] Raccolto da M. Pavan durante la sua permanenza del 1957 a Yangambi (Stanleyville, Congo) presso l'Institut National pour l'Etude Agronomique du Congo (INEAC) che qui si ringrazia per le facilitazioni concesse.

- [3] R. T. O'CONNOR e L. A. GOLDBLATT, « J. anal. Chem. », 26, 1726 (1954). In questo lavoro sono anche riportati gli spettri U. V. di numerosi idrocarburi terpenici.
- [4] Secondo A. v. BAYER, « Ber. », 27, 448 (1894).
- [5] Secondo O. WALLACH, A. 225, 318 (1884); A. 227, 278 (1885); A. 246, 224 (1888); il tetrabromuro di [*d* + *l*]-limonene fonde a 125°-126°, mentre quello del *d*-limonene e del *l*-limonene fondono rispettivamente a 104°-105° e 104°.
- [6] P. GRÜNANGER, A. QUILICO e M. PAVAN, presente lavoro.
- [7] A. BUTENANDT, B. LINZEN e M. LINDAUER, « Naturwiss. », 46, 461 (1959).
- [8] ROTH, comunicazione privata riportata da G. W. K. CAVILL, « Proc. Royal Australian Chem. Instit. », 1959, 391.
- [9] M. PAVAN e A. NASCIBENE, « Boll. Soc. Med. Chim. Pavia », 72, 193, 295 (1948); R. FUSCO, R. TRAVE e A. VERCELLONE, « Chim. e Ind. », 37, 251 (1955).
- [10] G. W. K. CAVILL, D. L. FORD e H. D. LOCKSLEY, « Chem. and Ind. », 1956, 465; « Australian J. Chem. », 9, 288 (1956).
- [11] G. W. K. CAVILL e D. L. FORD, « Chem. and Ind. », 1953, 351.
- [12] R. TRAVE e M. PAVAN, « Chim. e Ind. », 38, 1015 (1956); M. PAVAN e R. TRAVE, « Insectes Sociaux », 5, 299 (1958).
- [13] M. PAVAN, « Ric. Sci. », 26, 144 (1956); A. QUILICO, F. PIOZZI e M. PAVAN, « Ric. Sci. », 26, 177 (1956); « Tetrahedron », 1, 177 (1957); A. QUILICO, P. GRÜNANGER, F. PIOZZI, « Tetrahedron », 1, 186 (1957).

Geologia. — *Sulla presenza del Giurassico fossilifero in Valle Shaksgam. (Karakorum-Himalaya).* Nota di ARDITO DESIO e NERINA FANTINI, presentata ^(*) dal Corrisp. A. DESIO.

Durante la Spedizione Geografica Italiana al Karakorum del 1929 è stata fra l'altro esplorata la bassa e media valle Shaksgam situata fra la catena del Karakorum e la catena dell'Aghil e per la prima volta si è conosciuta la sua composizione geologica e si sono raccolti numerosi fossili. Come uno di noi ha avuto occasione di dire in sue Note precedenti ⁽¹⁾, quel territorio è in buona parte composto da terreni del Permico e del Triassico di cui specialmente il primo è bene documentato dal punto di vista paleontologico, mentre il secondo è stato attribuito a tale età soprattutto per la sua posizione stratigrafica, per indizi paleontologici e per paragoni con altre regioni vicine.

Nel riordinare le idee dopo i viaggi del 1954 e del 1955 sui territori contermini è risorto il dubbio che oltre al Permico ed al Triassico fosse presente anche il Giurassico, tanto più che il Mason l'aveva indicato nella catena dell'Aghil ⁽²⁾, ma a 130 km di distanza. Dal riesame dei materiali paleontologici raccolti nel 1929 è emerso che il Giurassico è rappresentato da una collezione di coralli ai quali si accompagnano pochi briozoi ed un'ammoneite schiacciata e indeterminabile, conservati in un calcare grigio-scuro a patina d'alterazione bruno-giallastra, contenuto in uno strato di arenaria giallo-bruna un po' scistosa.

Nella medesima località e nelle immediate vicinanze sono stati raccolti anche numerosi altri fossili, in parte probabilmente coevi, in parte forse di età diversa, ma erano contenuti in una cassa ch'è andata purtroppo perduta durante la spedizione. Va però aggiunto che insieme con le forme suddette erano presenti anche Ostree e articoli di Crinoidi menzionati negli appunti di viaggio.

Dobbiamo qui ricordare che fra i setti dei coralli si notano frammenti di una roccia marnosa rossa che affiora al letto. Nelle vicinanze vi sono anche conglomerati policromi con frammenti della stessa marna rossa e filoni di porfiriti quarzifera.

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) A. DESIO, *Geological work of the Italian Expedition to the Karakoram*, «Geographical Journal», vol. LXXV, n. 5, London 1929, pp. 402-411; *La spedizione geografica Italiana al Karakorum 1929. — Storia del viaggio e risultati geografici*. Arti grafiche Bertarelli, Milano 1936, pp. 454-474.

(2) K. MASON, *Exploration of the Shaksgam Valley and Aghil Ranges 1929*, «Rec. Survey of India», vol. XXII, Dehra Dun 1928, p. 97.

La località di provenienza dei fossili è una selletta dello sprone di confluenza della valle Sarpo Laggo con la Val Shaksgam le cui coordinate geografiche sono:

36° 05' 00" di latitudine nord; 76° 24' 45" long. est da Greenwich.

Per quanto riguarda la fauna fossile riportata in patria, va ricordato che in un primo tempo era stata esaminata sommariamente dalla dott.ssa R. Zuffardi Comerci; successivamente è stata studiata a fondo da uno degli scriventi (N. Fantini).

Il numero degli esemplari esaminati è di circa 50, le specie identificate sono 8 appartenenti a 6 generi. Eccone l'elenco:

Macgeopsisi cfr. *subcylindrata* Alloiteau

Isastraea explanata (Goldfuss)

Thecosmilia costata Fromentel

Thecosmilia magna Thurmann

Thecosmilia dichotoma Koby

Thamnoseris froteana Blainville

Dermosmilia sp. ind.

Ceriopora? sp. ind.

I coralli sono rappresentanti in maggioranza da forme coloniali; rare infatti sono le forme semplici. Tra quelle coloniali prevalgono nettamente le forme fascicolate, di tipo facelloide, ma non mancano anche esemplari massicci, di tipo cerioide. Taluni polipai dovevano raggiungere notevoli dimensioni, in quanto certi frammenti superano 12 cm di altezza.

Per quanto riguarda la distribuzione stratigrafica delle forme riconosciute, si può dire che esse sono piuttosto longeve, anche se in gran parte limitate al Giura superiore; sono infatti per lo più presenti dal Rauraciano al Titonico. Fanno eccezione l'*Isastraea explanata* (Gold.) che, comparsa nel Batoniano, si protrae sino al Kimmeridgiano e la *Macgeopsis* cfr. *subcylindrata* Alloiteau istituita di recente (1958) da Alloiteau nel Batoniano superiore del Madagascar. Non è improbabile che quest'ultima specie possa essere sopravvissuta in Asia fino al Giura superiore.

Nessuna conclusione interessante si può trarre dai briozoi, determinati con qualche incertezza come appartenenti al gen. *Ceriopora* il quale si distribuisce dal Trias al Miocene.

Tenendo conto quindi degli elementi risultanti dalle specie studiate, ci sembra di potere attribuire con sufficiente sicurezza il giacimento fossilifero al Giurassico superiore, senza ulteriori precisazioni.

Per quanto riguarda i rapporti fra il giacimento giurassico della valle Shaksgam e quelli della catena dell'Aghil, di cui abbiamo pure accennato da principio, rileviamo una certa differenza di biofacies.

Le località fossilifere dell'Aghil più prossime alla nostra sono quelle trovate dal Mason nell'alta valle Sa Lungpa, le quali hanno fornito una fauna soprattutto ad Ammoniti del gruppo dei Perisphinctidi, che sembra possa

rappresentare i livelli alti del Giura. Più a levante il Giurassico è assai meglio conosciuto e dati al riguardo hanno fornito vari Autori fra i quali C. Renz, che ha studiato i reperti paleontologici della spedizione Visser, G. Dainelli e E. Norin. Senza entrare ora in dettagli, possiamo ricordare come siano rappresentati nella porzione orientale della catena dell'Aghil e nei territori contermini, oltre al Lias, sia il Giura medio sia il Giura superiore, ma anche qui con biofacies ad Ammoniti e Lamellibranchi. Fra i fossili raccolti dagli Autori suddetti è menzionato soltanto un corallo, che proviene dalla regione del passo Karakorum (catena a NO di Polu) e che Renz ha riferito al genere *Astrocoenia*, senza riuscire a precisare la specie, ma attribuendola con dubbio al Malm per una certa rassomiglianza con l'*Astrocoenia dubia* Koby. Nel Chitral è stato menzionata da Tipper la presenza del Giurassico, ma con facies diversa e probabilmente anche di età più antica del giacimento in questione ⁽³⁾.

(3) « Records of the Geol. Survey of India », vol. LV, parte I, Calcutta 1923, p. 39.

Fisiologia. — *La curva di dissociazione del sangue per l'O₂. Determinazione delle costanti di dissociazione del gruppo acidico O₂ sensibile dell'emoglobina e l'effetto Bohr (*)*. Nota di RODOLFO MARGARIA, SPARTACO MARCHI e LUIGI ROSSI, presentata(**) dal Socio R. MARGARIA.

La curva di dissociazione dell'emoglobina (Hb) per l'ossigeno (O₂), che è una delle più rappresentative descrizioni del fondamentale processo della respirazione del sangue, è stata studiata molto estesamente ma trattata finora prevalentemente da un punto di vista empirico; la sua analisi rigorosa, matematica, infatti è resa alquanto difficile perché vari fattori intervengono nel modificare la reazione fondamentale di combinazione dell'Hb con l'O₂. Infatti:

1° la reazione di combinazione dell'Hb con l'O₂ non è una semplice reazione monomolecolare, ma è la risultante di 4 successive reazioni monomolecolari; come è stato messo in luce tempo addietro da Adair (1923) l'emoglobina si trova nel sangue come Hb₄, prodotto di polimerizzazione di 4 unità fondamentali, di peso molecolare 17.000, per cui l'unione di ognuna di queste molecole polimerizzate con l'O₂ non può avvenire che in 4 fasi successive;

2° la combinazione dell'Hb con l'O₂ è facilitata dalla dissociazione di un particolare gruppo acidico, così detto «ossigeno-sensibile»; per questa ragione in soluzione alcalina, quando questo gruppo è dissociato, l'O₂ si lega più facilmente all'Hb. L'aumento della affinità dell'Hb per l'O₂ quando il gruppo acidico O₂-sensibile è dissociato, può inversamente essere espresso da una maggiore tendenza alla dissociazione dello stesso gruppo acidico quando l'O₂ si lega all'Hb. È questo il fenomeno descritto da Bohr e coll. (1904) e che viene comunemente detto «effetto Bohr»;

3° l'affinità dell'O₂ per l'Hb non varia soltanto in funzione della concentrazione di idrogenioni del mezzo, ma anche in funzione del CO₂ presente nella soluzione. Infatti Margaria e Green (1933) hanno dimostrato che il CO₂, indipendentemente da ogni variazione di pH o di concentrazione di elettroliti del mezzo, diminuisce l'affinità dell'Hb per l'O₂. Questo effetto può essere imputabile almeno in parte, alla combinazione del CO₂ con l'Hb nella formazione di carbamino composti, che, come è stato dimostrato, si formano a valori elevati di pH;

4° la curva di dissociazione dell'Hb per l'O₂ varia alquanto quando si vari l'anione in soluzione. Ad esempio fosfati, lattati, diminuiscono l'affinità

(*) Dal Laboratorio di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

dell'Hb per l'O₂ rispetto ai cloruri (Sidwell e coll., 1938; Milla e Margaria, 1958);

5° infine possono essere presenti altri gas, che si legano con l'Hb, quali ad esempio il CO ed altri, contribuendo, anche quando si trovano in piccole proporzioni, a determinare spostamenti o a determinare una deformazione della curva di dissociazione del sangue per l'O₂.

Ovviamente non si tiene conto di altri fattori, quali la temperatura, la forza ionica, la diluizione dell'Hb ed altri, che sono fattori ben conosciuti, e dei quali tutti i precedenti ricercatori hanno tenuto debito conto.

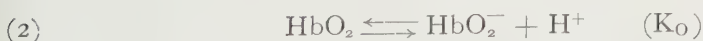
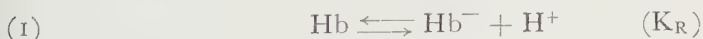
Per ridurre all'espressione più semplice il fenomeno che si vuol studiare, bisogna diminuire il più possibile il numero delle variabili: così i fattori indicati in 3°, 4° e 5° non entrano in gioco quando si esperimenti con soluzioni di Hb nelle quali l'unico elettrolita sia rappresentato dall'NaCl, equilibrate con miscele di O₂ ed N₂ allo stato puro. Non si può fare astrazione naturalmente, in queste condizioni, dalla concentrazione di idrogenioni nella soluzione.

Prima di affrontare il problema della descrizione matematica della reazione di combinazione dell'Hb con l'O₂, descritta in 1°, abbiamo voluto definire matematicamente l'effetto Bohr, quale è descritto in 2°.

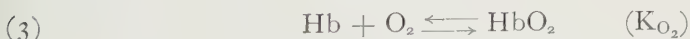
LE COSTANTI DI DISSOCIAZIONE DEL GRUPPO OSSIGENO SENSIBILE DELL'Hb E DELL'HbO₂.

Questo problema può essere affrontato supponendo anzitutto che tutte le molecole fondamentali di Hb, si comportino dal punto di vista della dissociazione del gruppo acidico O₂-sensibile nella stessa maniera anche quando si trovino, come in condizioni normali, in forma di tetrapolimero. Questo presupposto, di cui si considererà in seguito la validità, permette di trattare tutte le reazioni di dissociazione come acido, e di combinazione con l'O₂, come reazioni semplici monomolecolari.

Rappresentando la dissociazione acidica del gruppo O₂-sensibile per l'Hb ridotta e ossigenata con le reazioni



K_R e K_O essendo le corrispondenti costanti di equilibrio, le reazioni di combinazione dell'O₂ con l'Hb potranno essere le seguenti:



essendo le rispettive costanti di equilibrio a fianco indicate.

Applicando la legge d'azione delle masse alle reazioni (1), (2), (3) e (4) si ottiene:

$$(5) \quad \frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{Hb}]} = \frac{K_R}{[\text{H}^+]} ; \quad (6) \quad \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HbO}_2]} = \frac{K_O}{[\text{H}^+]} ;$$

$$(7) \quad \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}]} = K_{O_2} \text{P}_{O_2} ; \quad (8) \quad \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{Hb}^-]} = K'_O \text{P}_{O_2} .$$

Sommando 1 ad entrambi i membri delle (5) e (6) e risolvendo si ottiene:

$$(9) \quad \frac{[\text{Hb}^-] + [\text{Hb}]}{[\text{Hb}]} = \frac{K_R + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} ; \quad (10) \quad \frac{[\text{HbO}_2^-] + [\text{HbO}_2]}{[\text{HbO}_2]} = \frac{K_O + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} .$$

Dalle (7), (9) e (10) si ottiene:

$$(11) \quad \frac{[\text{HbO}_2^-] + [\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}^-] + [\text{Hb}]} = K_{O_2} \text{P}_{O_2} \frac{K_O + [\text{H}^+]}{K_R + [\text{H}^+]} .$$

Esprimendo la (11) in termini logaritmici:

$$(12) \quad \log \text{P}_{O_2} = pK_{O_2} + \log \frac{[\text{HbO}_2^-] + [\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}^-] + [\text{Hb}]} + \log \frac{K_R + [\text{H}^+]}{K_O + [\text{H}^+]}$$

e differenziando a valori di saturazione costante si ottiene:

$$(13) \quad -\frac{\delta \log \text{P}_{O_2}}{\delta \text{pH}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_R} - \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_O} = \frac{[\text{H}^+](K_O - K_R)}{(K_O + [\text{H}^+])(K_R + [\text{H}^+])} .$$

Queste funzioni possono essere definite, e le costanti K_O e K_R calcolate, partendo dai dati sperimentali di P_{O_2} e di saturazione dell'Hb con l' O_2 quali ci sono forniti dalle curve di dissociazione dell'Hb per l' O_2 .

Queste curve sono state da noi ottenute con emoglobina di cavallo preparata con metodo precedentemente descritto (Milla, Giustina, Margaria, 1952), disciolta in concentrazione 2,35 mM ed equilibrata per gorgogliamento a 37°, essendo il pH e la forza ionica rigorosamente controllati (fig. 1). La forza ionica (150 mM/l) era data soltanto dall'NaCl in soluzione, secondo le premesse precedentemente fatte.

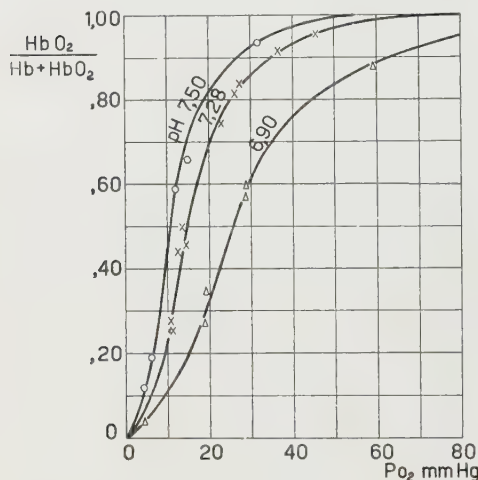


Fig. 1. - Curve di dissociazione dell'Hb di cavallo per l' O_2 , in concentrazione 2,35 mM/l (g 4 %) a valori di pH di 7,5 (o) - 7,28 (x) - 6,9 (Δ). $t = 37^\circ \text{C}$, forza ionica (NaCl) = 150 mM/l.

Nella fig. 2 è rappresentata la funzione espressa dalla (12), essendo $\log \text{P}_{O_2}$ posto in funzione di pH a diversi valori di saturazione. Le curve della fig. 2 hanno tutte lo stesso andamento, sono cioè tutte parallele; soltanto sono tanto più spostate verso l'alto quanto maggiore è il grado di saturazione. Ciò equivale a dire che ad un determinato valore di pH, $d \log \text{P}_{O_2} / d \text{pH}$ ha sempre lo stesso valore,

indipendentemente dal grado di saturazione, come del resto è richiesto dalla formula (13).

Che questa formula sia in grado di descrivere esattamente il comportamento della ossigenazione dell'Hb in funzione del pH è un indice della validità del presupposto dal quale si era partiti, che cioè K_O e K_R hanno lo stesso valore per tutte e quattro le molecole fondamentali che entrano a far parte della molecola emoglobinica e che l'ossigenazione di 1 eme interferisce soltanto sulla dissociazione del proprio gruppo acidico ossigeno-sensibile, ma non sui gruppi acidi ossigeno-sensibili degli altri tre emi della stessa molecola.

I valori assoluti di K_O e K_R possono essere calcolati per mezzo della formula (11), quando ci si valga dei valori di P_{O_2} riscontrati ai tre differenti valori di $[H^+]$ per uno stesso valore di saturazione: nella formula (11) compare il termine K_{O_2} , la costante di equilibrio della reazione (3), che sappiamo a priori essere insufficiente a descrivere il processo di ossigenazione dell'emoglobina che, come si è detto, ha luogo con 4 molecole di ossigeno in 4 distinte reazioni. Il valore numerico di K_{O_2} perciò, calcolato sul presupposto della (3), non può essere significativo, né è costante a tutti i valori di saturazione: esso assume però sempre lo stesso valore ad un determinato costante valore di saturazione. In considerazione di ciò, K_O e K_R sono stati calcolati dai tre dati raccolti ad ogni valore di saturazione, ed i valori medi ottenuti sono riportati nella Tabella I.

Alla definizione numerica delle costanti K_O e K_R si può giungere anche attraverso le curve di titolazione dell'Hb ridotta e della Hb ossigenata: infatti la dissociazione del solo gruppo O_2 -sensibile dell'Hb, trascurando tutti gli altri gruppi acidi che non sono influenzati dalla ossigenazione, è definita, rispettivamente per l'Hb ridotta e per l'HbO₂, in concentrazione unitaria, dalle formule, del tipo comune a tutti gli acidi:

$$(14) \quad B_{Hb} = \frac{K_R}{K_R + [H^+]}$$

$$(15) \quad B_{HbO_2} = \frac{K_O}{K_O + [H^+]}$$

e graficamente dalle curve della fig. 3.

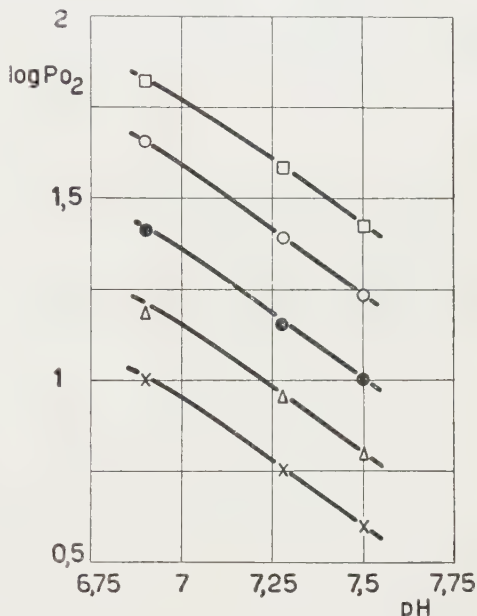


Fig. 2. - Log P_{O_2} in funzione di pH ai valori di saturazione del 10 % (x), 20 % (Δ), 50 % (●), 80 % (o) e 90 % (□) (dai dati della fig. 1).

La differenza tra le due curve ad ogni valore di pH, poiché ci si riferisce alla Hb elementare di peso molecolare 17.000, capace di legare 1 mole di O₂ per molecola, sarà:

$$(16) \quad B_{HbO_2} - B_{Hb} = \left| \frac{\delta B}{\delta HbO_2} \right|_{pH} = \frac{[H^+](K_O - K_R)}{(K_O + [H^+])(K_R + [H^+])}.$$

L'espressione del membro di destra della (16) è uguale a quella della (13) e perciò:

$$(17) \quad - \frac{d \log P_{O_2}}{d pH} = \left| \frac{\delta B}{\delta HbO_2} \right|_{pH}.$$

A questa equazione era arrivato anche Wyman (1948) attraverso un diverso, più elaborato procedimento. Questa equazione mette in evidenza la uguale validità ai fini del calcolo delle costanti K_R e K_O, dei due procedimenti del tutto differenti, che consistono l'uno nella misura della differenza delle curve di titolazione dell'emoglobina ridotta e ossigenata, e che è quello seguito da Hastings, van Slyke e coll. (1924), e da Wyman e Ingalls (1941), e l'altro nella misura della influenza del pH nello spostare a destra la curva di dissociazione del sangue per l'O₂, che è quello seguito in questa ricerca. Nella Tabella I sono indicati insieme coi valori riscontrati nella presente ricerca, anche i valori ottenuti dai precedenti Autori.

TABELLA I.

Costanti di dissociazione acida del gruppo ossigeno-sensibile dell' Kb (K₂) e dell'HbO₂ (K_O) ottenuti alla temperatura indicata.

	K _O	K _R	t °C
M. M. e R.	3,42 · 10 ⁻⁷	1,29 · 10 ⁻⁸	37
Wyman	2,09 · 10 ⁻⁷	1,18 · 10 ⁻⁸	25
Van Slyke	2,4 · 10 ⁻⁷	0,66 · 10 ⁻⁸	38

Wyman (1948) aveva già messo in evidenza il fatto, al quale si è accennato precedentemente, che le curve della fig. 2 sono parallele e che, ad ogni valore di pH, $d \log pO_2/d pH$ ha lo stesso valore a tutti i valori di saturazione. Necessariamente (formula 17) anche $\delta B/\delta HbO_2$ è indipendente dalla saturazione e quindi (formula 16) anche K_R e K_O; in altri termini queste costanti di dissociazione sono indipendenti dalla saturazione, e quindi uguali per tutte le 4 molecole fondamentali di cui è costituita Hb₄: l'effetto acidificante dovuto all'ossigenazione della emoglobina è quindi uguale a ogni valore di saturazione dell'Hb con l'O₂. A questa conclusione erano giunti anche Hastings e coll. (1924) che riscontrarono a valori intermedi di saturazione dell'Hb con l'O₂ lo stesso valore di $\delta B/\delta HbO_2$.

Precedenti risultati ottenuti in questo Laboratorio (Margaria e Milla, 1955) parevano condurre alla conclusione che a valori estremi di ossigenazione l'effetto acidificante fosse maggiore che a valori medi, anche superiore al valore teorico di un g atomo di $[H^+]$ per ogni mol di O_2 : in effetti tale comportamento non è che apparente, come è stato precedentemente rilevato (Margaria, Marchi, Rossi, 1960). I dati del presente lavoro confermano che «l'effetto Bohr» è della stessa entità a ogni valore di saturazione dell'Hb con O_2 .

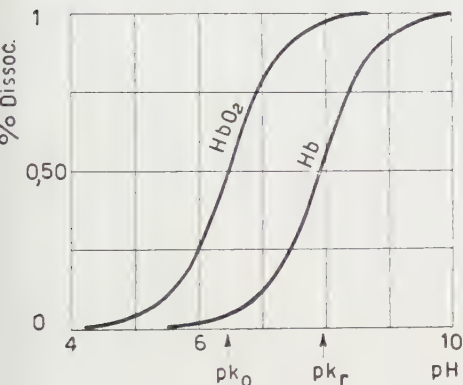


Fig. 3. - Curve di dissociazione acida del gruppo ossigeno-sensibile dell'Hb e dell'HbO₂ calcolate in base alle (14) e (15) (vedi testo) tenendo conto dei valori di K_O e K_R calcolati come descritto nel testo.

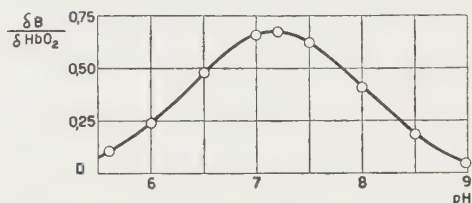


Fig. 4. - Effetto acidificante dell'ossigenazione dell'Hb, espresso dal rapporto $\delta B / \delta HbO_2$ (ordinata) in funzione del pH (ascissa), calcolato dai dati della fig. 3 e secondo la (16).

L'EFFETTO BOHR IN FUNZIONE DEL pH.

È evidente che l'effetto Bohr, quale è descritto dalla (12) e particolarmente dalle (13) e (16) è definito quantitativamente quando si conoscano K_O e K_R . Dai valori sopra riportati di queste costanti e servendosi della formula (16) è stato costruito il grafico della fig. 4; sia dalla formula che dal grafico appare evidente che l'effetto Bohr, cioè l'acidificazione conseguente alla ossigenazione dell'Hb, è massimo a $pH = 1/2 (pK_O + pK_R)$ e tende a zero a valori molto elevati di $[H^+]$ quando K_O è trascurabile rispetto ad $[H^+]$, oppure a valori molto bassi di $[H^+]$, di entità trascurabile rispetto a K_R .

Il valore massimo di $\delta B / \delta HbO_2$ risulta essere dalle nostre determinazioni 0,67, che è lo stesso valore ottenuto dalle curve di titolazione della Hb ridotta e ossigenata da Hastings e coll. (1924).

L'estrapolazione a valori di $pH > 7,50$ e $< 6,90$ dei dati ottenuti è giustificata soltanto se si limita ogni considerazione al gruppo O_2 -sensibile studiato. In queste frazioni infatti non è stato tenuto conto di altri eventuali gruppi O_2 -sensibili, che si dissociano in una zona di pH differente da quella sperimentata, quale il gruppo O_2 -sensibile descritto da Wyman (1948) che si dissocia a $pH = 5$ circa.

BIBLIOGRAFIA.

- ADAIR G. S. « J. Physiol. », VIII, p. IV (1923).
BOHR C., HASSELBALCH K., KROGH A., « Skand. Arch. Physiol. », 16, 402 (1904).
HASTINGS A. B., VAN SLYKE D. D., NEILL J. M., HEIDELBERGER M., HARRINGTON C. R.,
« J. Biol. Chem. », 60, 89 (1924).
MARGARIA R., GREEN A., « J. Biol. Chem. », 102, 611 (1933).
MARGARIA R., MARCHI S., ROSSI L., « Boll. Soc. It. Biol. Sper. », in corso di pubblicazione, 1959.
MILLA E., GIUSTINA G., MARGARIA R., « Giornale di Biochimica », 1, 475 (1952).
MILLA E., MARGARIA R., « Boll. Soc. It. Biol. Sper. », 34, 1869 (1958).
SIDWELL A. E., MUNCH R. H., GUZMAN BARRON E. S., HOGNESS T. R., « J. Biol. Chem. »,
123, 335 (1938).
WYMAN J. e INGALLS E. N., « J. Biol. Chem. », 139, 877 (1941).
WYMAN J., « Advances in Protein Chemistry », 4, 407 (1948).

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Calcolo numerico. — *Su un procedimento di approssimazione secondo Cebyscev*^(*). Nota di ENZO APARO, presentata^(**) dal Socio M. PICONE.

1.1. — Si deve a Remez [1] un metodo per il calcolo numerico dei coefficienti del polinomio di migliore approssimazione, nel senso di Cebyscev, di una data funzione di una variabile reale. Una sua generalizzazione al caso non lineare è trattata nella Nota [3] di Novodvorskii e Pinsker. Poiché le dimostrazioni di alcuni teoremi ([3], p. 180) non sembrano corrette, può forse essere utile dare una diversa trattazione dell'importante argomento, nella quale trovano anche posto nuovi risultati. Tale è lo scopo della Nota presente.

Indichiamo con \mathfrak{I} l'intervallo chiuso e limitato dell'asse reale R , di estremi a, b ; con E_{n+1} l'insieme dei punti $X(x_1, \dots, x_{n+1})$ di \mathfrak{I}^{n+1} , per i quali risulta $x_1 < x_2 < \dots < x_{n+1}$; con E_{n+2} l'insieme dei punti $P(x_0, \dots, x_{n+1})$ di \mathfrak{I}^{n+2} tali che $x_0 < x_1 < \dots < x_{n+1}$. Una funzione reale $f(x)$, definita in \mathfrak{I} , si dirà *alternante* su P , se $(-1)^i f(x_i)$ è sempre ≥ 0 o sempre ≤ 0 , per $i = 0, 1, \dots, n+1$; *equialternante* su P , se, per un certo λ , risulta $(-1)^i f(x_i) = \lambda$ ($i = 0, 1, \dots, n+1$).

Consideriamo una classe, C_n , di funzioni reali, definite in \mathfrak{I} , per le quali sono soddisfatte le condizioni:

1° comunque si fissi un punto $X(x_1, \dots, x_{n+1}) \in E_{n+1}$ e un punto $Y(y_1, \dots, y_{n+1}) \in R^{n+1}$, esiste in C_n una ed una sola funzione $f(x)$ tale da aversi $f(x_i) = y_i$;

2° $f(x)$, considerata come funzione di x, X, Y è continua in $\mathfrak{I} \times E_{n+1} \times R^{n+1}$;

3° non vi è alcun $P \in E_{n+2}$ su cui la differenza $f(x) - g(x)$ di due funzioni fra loro distinte, $\in C_n$, risulta alternante.

Prendiamo, per ogni funzione $f(x)$ continua in \mathfrak{I} , $\|f(x)\| = \max_{x \in \mathfrak{I}} |f(x)|$ come norma di $f(x)$.

Il problema in studio è il seguente: trovare una funzione $g(x) \in C_n$ per la quale si abbia: $\|g(x)\| = \min_{f(x) \in C_n} \|f(x)\|$.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo.

(**) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

1.2. - Si dimostra immediatamente il seguente teorema:

TEOREMA 1. - Siano $P(x_0, x_1, \dots, x_{n+1}) \in E_{n+2}$; $f(x) \in C_n$; $g(x) \in C_n$. Se le due funzioni $f(x)$, $g(x)$ sono fra loro distinte, posto

$$\alpha_i = (-1)^i [f(x_i) - g(x_i)], \quad (i = 0, 1, \dots, n+1),$$

vi è qualche coppia di indici j, k tali da aversi $\alpha_j > 0$, $\alpha_k < 0$. Ne segue:

TEOREMA 2. - Se $f(x) \in C_n$ è equialternante su un punto $P \in E_{n+2}$, se, cioè, per un certo λ risulta

$$(-1)^i f(x_i) = \lambda \quad (i = 0, 1, \dots, n+1)$$

allora, qualunque sia $g(x) \in C_n$, distinta da $f(x)$, vi è fra i punti x_i qualche punto x_k dove $|g(x_k)| > |\lambda|$.

Dim.: Si ponga $\alpha_i = (-1)^i [g(x_i) - f(x_i)]$ ($i = 0, 1, \dots, n+1$). Abbiamo

$$\alpha_i = (-1)^i g(x_i) - (-1)^i f(x_i) = (-1)^i g(x_i) - \lambda.$$

Per qualche coppia di indici j, k si ha:

$$(-1)^j g(x_j) > \lambda, \quad (-1)^k g(x_k) < \lambda,$$

onde, se $\lambda > 0$, è $|g(x_j)| > \lambda$

e se $\lambda < 0$, è $|g(x_k)| > |\lambda|$.

TEOREMA 3. - Se esistono un punto $\bar{P} \in E_{n+2}$ e una funzione $\bar{f}(x)$ equialternante su \bar{P} , godente della proprietà:

$$\max_{x \in \bar{P}} |\bar{f}(x)| = \|\bar{f}(x)\|^{(1)},$$

risulta, per tale $f(x)$,

$$(1) \quad \|\bar{f}(x)\| = \min_{f(x) \in C_n} \|f(x)\|,$$

ed $\bar{f}(x)$ è l'unica funzione di C_n per cui si verifica la (1).

Dim.: Qualunque sia $g(x) \in C_n$, distinta da $\bar{f}(x)$, vi è in \bar{P} qualche x_j per cui $|g(x_j)| > |\bar{f}(x_j)|$, e quindi $|g(x_j)| > \max_{x \in \bar{P}} |\bar{f}(x)|$. Di qui segue

$\max_{x \in \bar{P}} |g(x)| > \max_{x \in \bar{P}} |\bar{f}(x)|$, che si può anche scrivere $\|g(x)\| > \|\bar{f}(x)\|$, ed è quanto si voleva provare.

TEOREMA 4. - Sia $(x_0, \dots, x_{n+1}) \in E_{n+2}$, e $g_k(x, \lambda) \in C_n$ la funzione che verifica le condizioni

$$(-1)^i f(x_i) = \lambda \quad (i = 0, \dots, n+1, i \neq k).$$

(1) Scrivendo $\max_{x \in \bar{P}} |f(x)|$ intendiamo $\max \{|\bar{f}(x_0)|, |\bar{f}(x_1)|, \dots, |\bar{f}(x_{n+1})|\}$ trattiamo, cioè \bar{P} come insieme di punti di \bar{P} .

Le funzioni $g_{n+1}(x, \lambda)$; $g_n(x, \lambda)$; $(-1)^k g_k(x, \lambda)$ ($k = 1, \dots, n$); $(-1)^{n+1} g_{n+1}(x, \lambda)$; $(-1)^n g_0(x, \lambda)$; considerate, rispettivamente, per $x < x_0$, $x < x_1$, $x_{k-1} < x < x_{k+1}$ ($k = 1, \dots, n$), $x > x_n$, $x > x_{n+1}$, sono decrescenti rispetto a λ .

Dim.: Sia, ad esempio, $k = 0$. Prendiamo $\lambda > \lambda'$: è $(-1)^i [g_0(x_i, \lambda) - g_0(x_i, \lambda')] = \lambda - \lambda' > 0$. Se fosse, per $x^* < x_1$, $g_0(x^*, \lambda) - g_0(x^*, \lambda') \geq 0$, la $g_0(x, \lambda) - g_0(x, \lambda')$ sarebbe alternante su $(x^*, x_1, \dots, x_{n+1})$ e quindi identicamente nulla in \mathfrak{J} , ciò che è assurdo. Analogamente per gli altri casi.

TEOREMA 5. — *Comunque si prenda un punto $P(x_0, x_1, \dots, x_{n+1}) \in E_{n+2}$, esistono un ben determinato numero $\mu(P)$ ed una funzione $f(x; P) \in C_n$ tali da aversi ⁽²⁾*

$$(-1)^i f(x_i, P) = \mu(P) \quad (i = 0, 1, \dots, n+1).$$

Dim.: Sia $g_0(x, \lambda)$ la funzione $\in C$, verificante le relazioni

$$(-1)^i g_0(x_i, \lambda) = \lambda \quad (i = 1, 2, \dots, n+1).$$

Per il teorema precedente, la funzione

$$\varphi(P, \lambda) = \lambda - g_0(x_0, \lambda)$$

è crescente, da $-\infty$, a $+\infty$, al variare di λ da $-\infty$ a $+\infty$. Essendo, per la condizione 2^a cui soddisfa C_n , continua rispetto a λ , vi è un ben determinato valore $\mu(P)$ per cui $g_0(x_0, \mu(P)) = \mu$.

La funzione $f(x, P) = g_0(x, \mu(P))$ verifica dunque per $i = 0, 1, \dots, n+1$ le relazioni

$$(-1)^i g_0(x_i, \mu(P)) = \mu(P).$$

TEOREMA 6. — *La funzione $\mu(P)$ considerata nel precedente teorema è continua, rispetto a P , in E_{n+2} .*

Dim.: Si ha $\varphi(P, \lambda) = 0$ per $\lambda = \mu(P)$. Fissato $\varepsilon > 0$, e posto $\mu(P) = \mu$, la crescenza di $\varphi(P, \lambda)$ trae $\varphi(P, \mu - \varepsilon) < 0$, $\varphi(P, \mu + \varepsilon) > 0$. Essendo $\varphi(P, \lambda)$ continua rispetto a P e λ in $E_{n+2} \times R$ vi è un $\delta_\varepsilon > 0$ tale da aversi ancora $\varphi(P', \mu - \varepsilon) < 0$, $\varphi(P', \mu + \varepsilon) > 0$ per ogni P' tale che $\overline{PP'} < \delta_\varepsilon$. L'unico μ' verificante la $\varphi(P', \lambda) = 0$ è dunque in $(\mu - \varepsilon, \mu + \varepsilon)$.

Riassumendo: fissato $\varepsilon > 0$, vi è un $\delta_\varepsilon > 0$ tale che da $\overline{PP'} < \delta_\varepsilon$ segue $|\mu(P') - \mu(P)| < \varepsilon$. Ne segue:

TEOREMA 7. — *La funzione $f(x, P) \in C_n$, equialternante su P , è continua in $\mathfrak{J} \times E_{n+2}$.*

TEOREMA 8. — *Sia μ un fissato numero > 0 , e si indichi con $E^{(\mu)}$ l'insieme dei punti $P(x_0, x_1, \dots, x_{n+1}) \in E_{n+2}$ tali che in C_n esista una funzione $f(x, P)$ equialternante su P , con $|f(x_i, P)| \geq \mu$ ($i = 0, 1, \dots, n+1$). L'insieme $E^{(\mu)}$ è chiuso.*

Dim.: Se $E^{(\mu)}$ è vuoto, la tesi è ovviamente vera. Sia $E^{(\mu)}$ non vuoto, e \bar{P} un punto di accumulazione di $E^{(\mu)}$. Dimostriamo intanto che, dette

(2) Usiamo, per ragioni di stampa, la notazione $f(x, P)$ invece di $f_P(x)$, che sarebbe più corretta.

$\bar{x}_0, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{n+1}$ le coordinate di \bar{P} , risulta $\bar{x}_0 < \bar{x}_1 < \dots < \bar{x}_{n+1}$, cioè $\bar{P} \in E_{n+2}$. Infatti, sia $P_0, P_1, \dots, P_n, \dots$ una successione di punti $\in E^{(\mu)}$, convergente ad un punto P^* di cui almeno due coordinate, x_i^*, x_{i+1}^* , risultino uguali. Indico con $f_k(x)$ la funzione equialternante su $P_k \equiv (x_0^{(k)}, \dots, x_{n+1}^{(k)})$ e con $g_{i,k}(x)$ la funzione nulla negli $n+1$ punti

$$x_0^{(k)}, \dots, x_{i-1}^{(k)}, x_i^*, x_{i+2}^{(k)}, \dots, x_{n+1}^{(k)}.$$

Vi è un $\delta > 0$ tale da risultare

$$|g_{i,k}(x) - g_{i,k}(x_i^*)| < \mu \quad \text{per} \quad |x - x_i^*| < \delta$$

Per $k >$ di un certo \bar{k} si ha:

$$|x_i^{(k)} - x_i^*| < \delta_\varepsilon, \quad |x_{i+1}^{(k)} - x_i^*| < \delta_\varepsilon,$$

e

$$|g_{i,k}(x_i^{(k)})| < \mu, \quad |g_{i,k}(x_{i+1}^{(k)})| < \mu.$$

Ne segue la relazione

$$(-1)^i [f_k(x_i^{(k)}) - g_{i,k}(x_i^{(k)})] > 0 \quad (i = 0, 1, \dots, n+1)$$

e la coincidenza di $f_k(x)$ con $g_{i,k}(x)$, ciò che è impossibile.

Il punto \bar{P} è dunque in E_{n+2} , ed esiste una funzione equialternante su \bar{P} . Per ogni successione P_0, P_1, \dots di punti di $E^{(\mu)}$ convergente a \bar{P} , la successione $|\mu(P_0)|, |\mu(P_1)|, \dots$ converge a $|\mu(\bar{P})|$ (teorema 6). Essendo $|\mu(P_i)| \geq \mu$, ($i = 0, 1, \dots$) anche $|\mu(\bar{P})| \geq \mu$, ciò che trae $\bar{P} \in E^{(\mu)}$.

TEOREMA 9. - Sia $P_0 \in E_{n+2}$, $f(x, P_0)$ la funzione equialternante su P_0 , e si ponga $\mu_0 = |\mu(P_0)|$. La funzione $|\mu(P)|$ è dotata di massimo in $E^{(\mu_0)}$.

Dim.: $\mu(P)$ è continua in $E^{(\mu_0)}$, che è chiuso e limitato.

TEOREMA 10. - Sia $f(x)$ equialternante su $P(x_0, x_1, \dots, x_{n+1})$,

$$(-1)^i f(x_i) = \mu(P) \quad (i = 0, 1, \dots, n+1).$$

Se in un punto x^* di \mathfrak{I} , distinto da x_0, x_1, \dots, x_{n+1} , è $|f(x^*)| > |\mu(P)|$, si può costruire un punto $P^* \in E_{n+2}$ per il quale risulta

$$|\mu(P^*)| > |\mu(P)|.$$

Dim.: si costruisca il punto P^* avente coordinate:

$(x^*, x_1, \dots, x_{n+1})$	se $x^* < x_0$	ed $f(x^*) \cdot f(x_0) \geq 0$,
(x^*, x_0, \dots, x_n) ,	se $x^* < x_0$	ed $f(x^*) \cdot f(x_0) < 0$;
$(x_0, \dots, x_{k-1}, x^*, x_{k+1}, \dots, x_{n+1})$	se $x_{k-1} < x^* < x_k$	ed $f(x^*) f(x_k) \geq 0$,
$(x_0, \dots, x_{k-2}, x^*, x_k, \dots, x_{n+1})$	se $x_{k-1} < x^* < x_k$	ed $f(x^*) f(x_k) < 0$;
(x_0, \dots, x_n, x^*)	se $x_{n+1} < x^*$	ed $f(x^*) f(x_{n+1}) \geq 0$,
$(x_1, \dots, x_{n+1}, x^*)$	se $x_{n+1} < x^*$	ed $f(x^*) f(x_{n+1}) < 0$.

Nel primo caso, si consideri la funzione $g_0(x, \lambda)$ definita dalle condizioni $(-1)^i g_0(x_i, \lambda) = \lambda$ ($i = 1, 2, \dots, n+1$).

Per ipotesi $g_0(x^*, \mu(P^*))$, cioè $f(x^*)$, è $> \mu(P)$ se $\mu(P) > 0$, è $< \mu(P)$ se $\mu(P) < 0$. La funzione $\lambda - g_0(x^*, \lambda)$ è crescente, da $-\infty$ a $+\infty$, e continua. Si annulla perciò per un valore $\mu(P^*)$ che è $> \mu(P)$ se $\mu(P) > 0$, e $< \mu(P)$ se $\mu(P) < 0$. Si ha dunque $|\mu(P^*)| > |\mu(P)|$.

Dimostrazione analoga negli altri casi, facendo uso del teorema 4.

TEOREMA 11. — *Sia μ un qualsiasi valore > 0 tale che $E^{(u)}$ non sia vuoto. Sia \bar{P} punto di massimo per $|\mu(P)|$ in $E^{(u)}$. La funzione $f(x, \bar{P})$ è di minima norma in C_n .*

Dim.: per $f(x, \bar{P})$ risulta

$$\max_{x \in \bar{P}} |f(x, \bar{P})| = \|f(x, \bar{P})\|.$$

Infatti, in caso contrario, vi sarebbe in \mathfrak{J} qualche punto x^* distinto da x_0, x_1, \dots, x_{n+1} per cui

$$|f(x^*, \bar{P})| > |f(x_i, \bar{P})| \quad (i = 0, 1, \dots, n+1)$$

e quindi, per il teorema precedente, qualche punto $P^* \in E^{(u)}$ con $|\mu(P^*)| > |\mu(\bar{P})|$, ciò che è impossibile. Ricordando il teorema 3, la tesi è dimostrata.

TEOREMA 12. — *Sia μ un qualsiasi valore > 0 , tale che $E^{(u)}$ non sia vuoto, e si supponga $f(x)$ di minima norma in C_n . La $f(x)$ è equialternante su un punto \bar{P} di E_{n+2} , per il quale $|\mu(P)|$ acquista il suo massimo in $E^{(u)}$.*

Dim.: Discende dall'unicità della funzione di minima norma in C_n , dimostrata nel teorema 3.

1.3. — Il procedimento seguente permette di costruire una successione di funzioni, convergente alla funzione di minima norma in C_n .

Sia $f(x, P_0)$ equialternante su $P_0 \in E_{n+2}$, e $x^{(0)} \in \mathfrak{J}$ un punto distinto da x_0, x_1, \dots, x_{n+1} tale che sia

$$\max_{x \in \mathfrak{J}} |f(x, P_0)| = |f(x^{(0)}, P_0)| > |\mu(P_0)|.$$

Si passi da P_0 a P_1 con la stessa costruzione usata nel teorema 10 per passare da P a P^* . Risulta:

$$\max_{x \in P_1} |f(x, P_0)| = \max_{x \in \mathfrak{J}} |f(x, P_0)|.$$

Si costruisca nello stesso modo P_2 a partire da P_1 , P_3 a partire da P_2 , e così via. Se il procedimento non si arresta per aver trovato il $\max_{x \in \mathfrak{J}} |f(x, P_k)|$ in una delle coordinate di P_k , (nel quale caso $f(x, P_k)$ ci darebbe la soluzione del problema in esame), si viene ad avere una successione di infiniti punti di $E^{(|\mu(P_0)|)}$, P_0, P_1, P_2, \dots per i quali si ha

$$|\mu(P_0)| < |\mu(P_1)| < |\mu(P_2)| < \dots$$

e

$$\max_{x \in P_{k+1}} |f(x, P_k)| = \|f(x, P_k)\|.$$

Detto \bar{P} un punto d'accumulazione della successione P_0, P_1, P_2, \dots è possibile da essa estrarne una P_{v_0}, P_{v_1}, \dots convergente a \bar{P} . A sua volta, dalla successione $P_{v_0+1}, P_{v_1+1}, \dots$ se ne può estrarre una, $P_{v'_0+1}, P_{v'_1+1}, \dots$ convergente a un punto \bar{Q} . La successione $P_{v'_0}, P_{v'_1}, \dots$ converge ancora a \bar{P} .

Per brevità scriveremo P'_0, P'_1, \dots al posto di $P_{v'_0}, P_{v'_1}, \dots$ e Q'_0, Q'_1, \dots al posto di $P_{v'_0+1}, P_{v'_1+1}, \dots$. Si ha

$$\max_{x \in Q'_k} |f(x, P'_k)| = \|f(x, P'_k)\|.$$

Dimostriamo ora quanto segue:

1° *Esiste, finito*

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \max_{x \in Q'_k} |f(x, P'_k)| = \max_{x \in Q} |f(x, \bar{P})|.$$

Indichiamo con $u_i^{(k)}$, le coordinate di P'_k , con $v_i^{(k)}$ quelle di Q'_k , e con \bar{u}_i, \bar{v}_i quelle di \bar{P}, \bar{Q} , rispettivamente. Si ha

$$\max_{x \in Q'_k} |f(x, P'_k)| = \max_i \{ |f(v_i^{(k)}, P'_k)| \},$$

e

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} |f(v_i^{(k)}, P'_k)| = |f(\bar{v}_i, \bar{P})|,$$

poiché $f(x, P)$ è funzione continua in $\mathfrak{I} \times E^{(|\mu(P_0)|)}$.

2° *I due punti \bar{P} e \bar{Q} hanno $n+1$ coordinate in comune.*

Nel passare da P_k a P_{k+1} si sono tenute fisse $n+1$ coordinate, e perciò $n+1$ coordinate di P'_k e Q'_k coincidono. Ciò equivale a dire che, per ogni coppia di indici *diversi* i, j , fra zero e $n+1$, risulta

$$|u_i^{(k)} - v_i^{(k)}| \|u_j^{(k)} - v_j^{(k)}\| = 0.$$

Allorché $k \rightarrow +\infty$, si ha ancora $|\bar{u}_i - \bar{v}_i| \|\bar{u}_j - \bar{v}_j\| = 0$ per ogni coppia di indici diversi i, j , ed è quanto si voleva dimostrare.

3° *Le due successioni $|\mu(P'_0)|, |\mu(P'_1)|, \dots$ e $|\mu(Q'_0)|, |\mu(Q'_1)|, \dots$ convergono allo stesso limite $\bar{\mu} = |\mu(\bar{P})| = |\mu(\bar{Q})|$.*

È immediata conseguenza del fatto che la successione $|\mu(P_0)|, |\mu(P_1)|, \dots$ è crescente e superiormente limitata (teorema 10), e la $\mu(P)$ è continua in $E^{(|\mu(P_0)|)}$ (3).

4° *Le due funzioni $f(x, \bar{P}), f(x, \bar{Q})$ coincidono.*

Il loro modulo acquista lo stesso valore negli $n+1$ punti di \mathfrak{I} che \bar{P} e \bar{Q} hanno in comune. Basta mostrare che esse hanno ivi lo stesso segno, e ciò

(3) Per ogni v , è $|\mu(P_v)| < |\mu(Q_v)| \leq |\mu(P_{v+1})|$, $|\mu(Q_v)| \leq |\mu(P_{v+1})| < |\mu(Q_{v+1})|$.

segue dalla costruzione stessa dei punti P_k (teorema 9), per cui $f(u_i^{(k)})$ ed $f(v_i^{(k)})$ hanno lo stesso segno negli $n+1$ punti di \mathfrak{J} che P'_k e Q'_k hanno in comune.

5° Si ha

$$\max_{x \in Q} |f(x, \bar{Q})| = \|f(x, \bar{Q})\|.$$

Basta riprendere le relazioni:

$$\max_{x \in Q'_k} |f(x, P'_k)| = \|f(x, P'_k)\|,$$

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \max_{x \in Q'_k} |f(x, P'_k)| = \max_{x \in Q} |f(x, \bar{P})|,$$

ed osservare che

$$\lim_{k \rightarrow +\infty} \|f(x, P'_k)\| = \|f(x, \bar{P})\|.$$

Sostituendo $\|f(x, \bar{Q})\|$ ad $f(x, \bar{P})$ nei secondi membri delle due ultime relazioni, si ha la tesi.

Evidentemente, essendo

$$\|f(x, \bar{Q})\| = \max_{x \in \mathfrak{J}} |f(x, \bar{P})|$$

può anche scriversi:

$$\boxed{\max_{x \in \bar{P}} |f(x, \bar{P})| = \|f(x, \bar{P})\|}.$$

1.4. — Si constata facilmente che tutti i teoremi qui considerati conservano la loro validità nel caso che, in luogo dell'intervallo \mathfrak{J} , si abbia un insieme formato da un numero finito di punti.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Э. Я. Ремез, *Про метод найкращого, розумінні Уєбншева, наближеного представлення Функцій*, «вид-во Укр. Акад. Наук», Київ (1935).
- [2] T. S. MOTZKIN, *Approximation by curves of a unisolvent family*, «Bulletin of the American Mathematical Society», 55, pp. 789-793 (1949).
- [3] Е. П. Новодворский, И. Ш. Пинскер, *Процесс уравнивания максимумов*, «Успехи мат. Наук», 6 (6), 174-181 (1951).

Teoria dei numeri. — *Sul coniugato mod m di un numero intero.*
 Nota di FRANCO PELLEGRINO, presentata (*) dal Socio F. SEVERI.

Lo sviluppo dell'ordine di idee che ha portato all'introduzione dei numeri primitivi ⁽¹⁾, conduce in un primo tempo alla definizione dei numeri primitivi fra di loro, e quindi alla qui conseguita generalizzazione del concetto di coniugato modulo m .

1. — $n_1, n_2 \in N_1$ verranno detti « primitivi fra di loro » se

$$(1) \quad (n_1, n_2) \in \bar{\mathfrak{S}}.$$

Indicheremo con Q l'elemento (moltiplicativo) di I definito ponendo

$$(2) \quad Q(1) = 1$$

$$(3) \quad Q(n) = p^{(K(n))} \quad (\forall n \in N_2, p^{(K(n))} \in \mathfrak{S}^{(K(n))}, p^{(K(n))} | n).$$

Ciò posto, se $a \in \pm N_1, m \in N_1$, diremo che $a' \in \pm N_1$ è « associato ad $a \bmod m$ » se a' è soluzione della congruenza

$$(4) \quad ax \equiv Q(|a|, m) \pmod{m}.$$

È subito visto che:

Condizione necessaria e sufficiente perché $a \in \pm N_1$ ammetta associati mod m è che $|a|$ ed m siano primitivi fra di loro.

La nota condizione infatti perché la (4) abbia soluzioni è equivalente alla

$$(5) \quad Q(|a|, m) = (|a|, m),$$

e cioè alla

$$(6) \quad (|a|, m) \in \bar{\mathfrak{S}}$$

che è la (1).

Poiché le soluzioni della

$$(7) \quad ax \equiv (|a|, m) \pmod{m}$$

coincidono con quelle della

$$(8) \quad \frac{a}{(|a|, m)} x \equiv 1 \pmod{\frac{m}{(|a|, m)}},$$

si può osservare che:

Se $a \in \pm N_1$ ammette associati mod m , questi sono tutti e soli i coniugati, nel senso classico, di $\frac{a}{(|a|, m)} \bmod \left(\frac{m}{(|a|, m)}\right)$.

(*) Nella seduta del 16 gennaio 1960.

(1) Per i concetti e le notazioni che intervengono in questo lavoro rinvio alla Memoria: F. PELLEGRINO, *Lineamenti di una teoria delle funzioni aritmetiche*, I, « Rend. Univ. Roma », fasc. 3-4 (1956).

2. - $a, a' \in \pm N_r$ saranno detti « coniugati mod m », con $m \in N_r$, se ognuno di essi ammette l'altro come associato, se risulta cioè

$$(9) \quad aa' \equiv Q(|a|, m), \quad (\text{mod } m)$$

in uno a

$$(10) \quad aa' \equiv Q(|a'|, m) \quad (\text{mod } m).$$

Dal teorema del n. 1 si deduce allora subito che:

Condizione necessaria perché $a, a' \in \pm N_r$ siano coniugati mod m , $m \in N_r$, è che

$$(11) \quad (|a|, m) = Q((|a|, m)) \equiv Q((|a'|, m)) = (|a'|, m) \quad (\text{mod } m).$$

Nell'ipotesi che a ed a' siano coniugati mod m la (9) e la (10) si scrivono

$$(12) \quad aa' \equiv (|a|, m) \quad (\text{mod } m)$$

$$(13) \quad aa' \equiv (|a'|, m) \quad (\text{mod } m),$$

e poiché esse ci dicono rispettivamente che sono possibili le congruenze

$$(14) \quad a'x \equiv (|a|, m) \quad (\text{mod } m)$$

$$(15) \quad ax \equiv (|a'|, m) \quad (\text{mod } m),$$

ne seguono le condizioni

$$(16) \quad (|a'|, m) \mid (|a|, m) \quad ; \quad (|a|, m) \mid (|a'|, m)$$

e quindi

$$(17) \quad (|a|, m) = (|a'|, m).$$

Supponiamo ora che, dati $a, a' \in \pm N_r$, $m \in N_r$, sia

$$(18) \quad (|a|, m) = (|a'|, m) \in \overline{\mathfrak{S}}.$$

Ne segue subito che le equazioni

$$(19) \quad ax \equiv Q(|a|, m) \quad (\text{mod } m)$$

$$(20) \quad a'y \equiv Q(|a'|, m) \quad (\text{mod } m)$$

sono possibili e inoltre che se la prima ha come soluzione a' , la seconda ha come soluzione a ; i due numeri a ed a' risultano cioè coniugati. Si ha quindi:

Condizione necessaria perché $a, a' \in \pm N_r$ siano coniugati mod m , $m \in N_r$, è che sussista la (18) e se uno di tali numeri ha come associato mod m l'altro, la (18) è anche sufficiente perché a ed a' siano coniugati mod m .

3. - Da quanto detto segue che a' è coniugato di a mod m allora e allora soltanto che esso è soluzione della

$$(21) \quad ax \equiv (|a|, m) \in \overline{\mathfrak{S}} \quad (\text{mod } m)$$

e che è del tipo

$$(22) \quad a' = \beta \cdot (|a|, m) \quad \beta \in \pm N_r$$

con

$$(23) \quad (|\beta| \cdot (|a|, m), m) = (|a|, m).$$

Il numero a ha dunque coniugati mod m allora e allora soltanto che esiste $\beta \in \pm N_x$, tale che

$$(24) \quad a\beta (|a|, m) - (|a|, m) = km \quad (k \in \pm N_1)$$

con

$$(|\beta|, \frac{m}{(|a|, m)}) = 1.$$

Ciò equivale ovviamente alla condizione che l'equazione

$$(25) \quad ax \equiv 1 \pmod{\frac{m}{(|a|, m)}}$$

abbia soluzioni prime con il modulo, il che avviene allora e allora soltanto che la precedente ha soluzioni, e cioè allora e allora soltanto che è

$$(26) \quad (|a|, \frac{m}{(|a|, m)}) = 1.$$

La precedente è dunque condizione necessaria e sufficiente perché a abbia coniugati mod m ed è chiaro che se la (26) è soddisfatta, i coniugati di a sono tutti e soli i numeri a' ottenuti moltiplicando ogni soluzione della (25) per $(|a|, m)$. Ognuno di essi, che si ottiene da

$$(27) \quad a^{\varphi\left(\frac{m}{(|a|, m)}\right)-1} + k\left(\frac{m}{(|a|, m)}\right) \quad (k \in \pm N_0)$$

specializzando k , è ovviamente soluzione della (8) in accordo con quanto detto al n. 1. Essendo poi pure evidente che se una soluzione σ della (8) è multipla di $(|a|, m)$, il numero $\sigma/(|a|, m)$ è soluzione della (25), ne concludiamo che la (26) è anche la condizione necessaria e sufficiente perché la (8) e la (7) abbiano soluzioni multiple di $(|a|, m)$ e che queste costituiscono i coniugati mod m di a .

Si osservi infine che detta x_0 la radice della (25), le sue soluzioni sono i numeri

$$(28) \quad x_0 + h \frac{m}{(|a|, m)} \quad (h \in \pm N_0)$$

e quindi i coniugati di a sono i numeri

$$(29) \quad (|a|, m)x_0 + hm \quad (h \in \pm N_0).$$

Questi, per essere $(|a|, m)x_0$ una radice della (7), costituiscono ovviamente una delle classi delle soluzioni della (7) congrue fra di loro mod m , e ne segue anche che se a ammette coniugati mod m ne esiste uno ed uno

solo positivo e minore di m , e cioè la suddetta radice $(|a|, m)x_0$ che origina la classe di equivalenza in questione. Concludiamo quindi che:

Condizione necessaria e sufficiente perché $a \in \pm N_1$ abbia coniugato mod m , $m \in N_1$, è che valga la (26). Tale condizione è anche la condizione necessaria e sufficiente perché la (7) e la (8) abbiano soluzioni multiple di $(|a|, m)$ e tali soluzioni sono tutti e soli i coniugati mod m di a . Essi sono dati dalla (27), o dalla (29), e costituiscono una classe di equivalenza mod m delle soluzioni della (7), quella determinata dalla sua radice $(|a|, m)x_0$, dove x_0 è la radice della (25). Se la (26) è soddisfatta esiste (dunque) uno ed un solo coniugato mod m di a positivo e minore di m , quello dato dalla suddetta radice.

Analisi matematica. — *Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico*^(*).
Nota II di LUIGI AMERIO, presentata ^(**) dal Socio M. PICONE.

§ 2. — Sia $\{f_n(t)\}$ una successione di funzioni q. p., reali o complesse. Diciamo A la famiglia di tutte le successioni $\alpha = \{\alpha_k\}$ di numeri reali tali che, per ogni n , sia

$$(2.1) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \alpha_k) = f_{n,\alpha}(t)$$

uniformemente in J . Diremo che α è *regolare* rispetto alla successione $\{f_n(t)\}$. La nuova successione $\{f_{n,\alpha}(t)\}$ sarà composta, come la precedente, di funzioni q. p. Inoltre, una arbitraria successione di numeri reali, $\beta = \{\beta_k\}$, contiene una sottosuccessione $\alpha \in A$.

La tesi segue immediatamente dal criterio di Bochner, e applicando il procedimento diagonale di Hilbert.

Si noti che, per la (2.1) e per l'uniformità della convergenza, risulta, qualunque sia n ,

$$(2.2) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} f_{n,\alpha}(t - \alpha_k) = f_n(t)$$

uniformemente in J .

Supponiamo ora che la successione $\{f_n(t)\}$ di funzioni q. p. sia reale, monotona, e limitata indipendentemente da t , risulti cioè, in J :

$$(2.3) \quad f_n(t) \leq f_{n+1}(t) \leq M < +\infty$$

oppure

$$(2.4) \quad f_n(t) \geq f_{n+1}(t) \geq m > -\infty.$$

Osserviamo che, comunque si prenda $\alpha \in A$, la successione $\{f_{n,\alpha}(t)\}$ gode delle medesime proprietà; ad esempio, se vale la (2.4), si ha

$$f_n(t + \alpha_k) \geq f_{n+1}(t + \alpha_k) \geq m$$

e quindi, per $k \rightarrow \infty$,

$$(2.5) \quad f_{n,\alpha}(t) \geq f_{n+1,\alpha}(t) \geq m.$$

Dalla (2.5), posto $f_{n,0}(t) = f_n(t)$, $\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(t) = F_0(t)$, si deduce che, per ogni $\alpha \in A$, esiste il limite

$$(2.6) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} f_{n,\alpha}(t) = F_\alpha(t) \geq m \quad (t \in J).$$

(*) Istituto Matematico del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

Ciò premesso, dimostriamo il seguente *lemma fondamentale*. Se la funzione limite $F_\alpha(t)$ risulta, per ogni $\alpha \in A$, q. p., la successione $\{f_n(t)\}$ converge uniformemente in J . Lo stesso avviene per tutte le successioni $\{f_{n,\alpha}(t)\}$.

Possiamo supporre $F_0(t) = 0$: in caso contrario si consideri infatti la successione, di funzioni q. p., $\{f_n(t) - F_0(t)\} = \{g_n(t)\}$. Se β è regolare rispetto a $\{g_n(t)\}$, si può estrarre da β una sottosuccessione γ regolare rispetto a $\{f_n(t)\}$ e a $F_0(t)$. Posto allora

$$\lim_{k \rightarrow \infty} F_0(t + \gamma_k) = F_0^*(t),$$

si ha

$$g_{n,\beta}(t) = f_{n,\gamma}(t) - F_0^*(t),$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} g_{n,\beta}(t) = F_\gamma(t) - F_0^*(t)$$

e i secondi membri risultano q. p.

Ammettiamo perciò che risulti, in tutto J ,

$$(2.7) \quad f_n(t) \geq f_{n+1}(t) \geq 0,$$

$$(2.8) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(t) = 0.$$

Supponiamo, per assurda ipotesi, che la convergenza non sia uniforme in J .

Posto

$$\rho_n = \sup_{t \in J} f_n(t)$$

è, per la (2.7),

$$\rho_n \geq \rho_{n+1}$$

e, a causa della non uniforme convergenza,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \rho_n = \rho > 0.$$

Per ogni k , esiste un punto t_k tale che sia

$$f_k(t_k) \geq \frac{\rho}{2}.$$

Estraiamo dalla successione $\{t_k\}$ una sottosuccessione $\alpha = \{\alpha_k\} \in A$, tale che risulti, per ogni n ,

$$(2.9) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \alpha_k) = f_{n,\alpha}(t) \geq 0,$$

la convergenza essendo uniforme in J (sicché $f_{n,\alpha}(t)$ risulterà q. p.).

Si osservi che, per $n \leq k$, è

$$(2.10) \quad f_n(\alpha_k) \geq f_k(\alpha_k) \geq \frac{\rho}{2}.$$

La (2.10) è evidente per $\alpha_k = t_k$; in caso contrario sarà $\alpha_k = t_{k+l}$, con $l > 0$, e quindi

$$f_k(\alpha_k) = f_k(t_{k+l}) \geq f_{k+l}(t_{k+l}) \geq \frac{\rho}{2}.$$

Dalla disuguaglianza

$$f_{n,\alpha}(t) \geq f_{n+1,\alpha}(t) \geq 0,$$

segue, in tutto J ,

$$(2.11) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} f_{n,\alpha}(t) = F_\alpha(t) \geq 0$$

ed $F_\alpha(t)$ risulta, per ipotesi, funzione q. p.

Dalle (2.9), (2.10), (2.11) segue inoltre

$$(2.12) \quad f_{n,\alpha}(0) \geq \frac{\rho}{2} \quad ; \quad F_\alpha(0) \geq \frac{\rho}{2}.$$

Ora, essendo $F_\alpha(t)$ q. p., esiste una sottosuccessione $\{\alpha'_k\}$ di $\{\alpha_k\}$ tale che sia, uniformemente in J ,

$$(2.13) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} F_\alpha(t - \alpha'_k) = G(t),$$

con $G(t)$ funzione q. p.

Si ha inoltre, uniformemente in J ,

$$(2.14) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} G(t + \alpha'_k) = F_\alpha(t).$$

Dalla disuguaglianza

$$F_\alpha(t - \alpha'_k) \leq f_{n,\alpha}(t - \alpha'_k),$$

dalle (2.13) e (2.2) segue, per ogni $t \in J$ e per ogni n ,

$$0 \leq G(t) \leq \lim_{k \rightarrow \infty} f_{n,\alpha}(t - \alpha'_k) = f_n(t)$$

e, per $n \rightarrow \infty$,

$$0 \leq G(t) \leq F_0(t) = 0$$

cioè, in tutto J ,

$$G(t) = 0.$$

Ma allora, per la (2.14), si ha, in tutto J ,

$$F_\alpha(t) = 0,$$

contro la (2.12).

La successione $\{f_n(t)\}$ converge perciò uniformemente in J . Preso $\varepsilon > 0$ ad arbitrio, esiste allora un n_ε tale che, per $m, n \geq n_\varepsilon$, risulti

$$(2.15) \quad |f_n(t) - f_m(t)| \leq \varepsilon,$$

qualunque sia t in J . Dalla (2.15) segue, per gli stessi n, m ,

$$|f_n(t + \alpha_k) - f_m(t + \alpha_k)| \leq \varepsilon$$

e quindi, per $k \rightarrow \infty$,

$$|f_{n,\alpha}(t) - f_{m,\alpha}(t)| \leq \varepsilon$$

in tutto J . Perciò anche la successione $\{f_{n,\alpha}(t)\}$ converge uniformemente in J e il lemma è completamente dimostrato.

Si noti infine che risulta, in tutto J ,

$$\begin{aligned} |F_o(t + \alpha_k) - F_\alpha(t)| &\leq |F_o(t + \alpha_k) - f_{n_\varepsilon}(t + \alpha_k)| + |f_{n_\varepsilon}(t + \alpha_k) - f_{n_\varepsilon,\alpha}(t)| \\ &+ |f_{n_\varepsilon,\alpha}(t) - F_\alpha(t)| \leq 2\varepsilon + |f_{n_\varepsilon}(t + \alpha_k) - f_{n_\varepsilon,\alpha}(t)|, \end{aligned}$$

cioè

$$(2.16) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} F_o(t + \alpha_k) = F_\alpha(t)$$

uniformemente in J .

Osservazione. — L'ipotesi di quasi-periodicità per tutte le funzioni $F_\alpha(t)$ non può essere eliminata. Supponiamo infatti $f_n(t)$ funzione pari, continua, periodica con periodo $2T_n = (4\pi)3^n$ (sicché risulterà $T_{n+1} = 3T_n = T_n + 2T_n$) e definita ponendo

$$(2.17) \quad f_n(t) = \begin{cases} 0 & \text{per } 0 \leq t \leq T_n - \frac{\pi}{2} \\ \cos t & \text{per } T_n - \frac{\pi}{2} < t \leq T_n. \end{cases}$$

La continuità di $f_n(t)$ si deduce immediatamente osservando che è

$$(2.18) \quad f_n(T_n) = \cos(2\pi 3^n) = 1.$$

Per la (2.17), $f_n(t)$ è nulla in tutto J , esclusi gli intervalli

$$J_{n,r} = \left\{ \left(T_n(1 + 2r) - \frac{\pi}{2} \right) - \left(T_n(1 + 2r) + \frac{\pi}{2} \right) \right\}$$

ove coincide con la funzione $\cos t$.

Si ha, per ogni $t \in J$,

$$F_o(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(t) = 0,$$

ma, per la (2.18), la convergenza non è uniforme in J .

È poi, per ogni intero s ,

$$3(1 + 2s) = (1 + 2q_s),$$

con q_s intero.

Ne segue,

$$\begin{aligned} J_{n+1,s} &= \left\{ \left(T_{n+1} (1 + 2s) - \frac{\pi}{2} \right)^{-} \left(T_{n+1} (1 + 2s) + \frac{\pi}{2} \right) \right\} \\ &= \left\{ \left(T_n (1 + 2q_s) - \frac{\pi}{2} \right)^{-} \left(T_n (1 + 2q_s) + \frac{\pi}{2} \right) \right\} \\ &= J_{n,q_s} \end{aligned}$$

e quindi, in tutto J ,

$$f_n(t) \geq f_{n+1}(t) \geq 0.$$

Si deduce, dal lemma dimostrato, che, in corrispondenza della successione $\{f_n(t)\}$ definita dalle (2.17), *non tutte* le $F_\alpha(t)$ riusciranno q. p., pur essendolo $F_0(t)$ (identicamente nulla). Del resto, le $F_\alpha(t)$ si ottengono facilmente e, come vedremo, sono tutte *uniformemente continue* in J .

Sia infatti $\alpha = \{\alpha_k\} \in A$: risulti cioè, per ogni n ,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \alpha_k) = f_{n,\alpha}(t).$$

Detto $m_{n,k}$ un conveniente intero, risulta

$$\alpha_k = 2 T_n m_{n,k} + \beta_{n,k}, \quad \text{con } 0 \leq \beta_{n,k} < 2 T_n,$$

e si può estrarre da α una sottosuccessione α' in modo che sia corrispondentemente, per ogni n ,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \beta'_{n,k} = \gamma_n, \quad \text{con } 0 \leq \gamma_n \leq 2 T_n.$$

Ne segue, per la periodicità di $f_n(t)$,

$$\begin{aligned} f_{n,\alpha}(t) &= \lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + 2 T_n m'_{n,k} + \beta'_{n,k}) = \\ &= \lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \beta'_{n,k}) = f_n(t + \gamma_n), \end{aligned}$$

cioè il grafico di $f_{n,\alpha}(t)$ si ottiene da quello di $f_n(t)$ con la traslazione $-\gamma_n$. Siccome è

$$0 \leq f_{n+1}(t + \gamma_{n+1}) \leq f_n(t + \gamma_n),$$

ogni intervallo $\left(a_{n+1} - \frac{\pi}{2}\right)^{|-|} \left(a_{n+1} + \frac{\pi}{2}\right)$ nel quale sia

$$f_{n+1}(t + \gamma_{n+1}) = \cos(t - a_{n+1})$$

coincide con un analogo intervallo $\left(a_n - \frac{\pi}{2}\right)^{|-|} \left(a_n + \frac{\pi}{2}\right)$, in cui sia cioè $f_n(t + \gamma_n) = \cos(t - a_n)$: risulta pertanto

$$a_{n+1} = a_n = \dots = a_1.$$

Possono allora presentarsi le due circostanze seguenti.

a) Esiste un intervallo fisso, tale che sia, per ogni n ,

$$a_1 = a_2 = \dots = a_n = \dots$$

In tal caso risulta

$$F_a(t) = \cos(t - a_1) \quad , \quad \text{per} \quad a_1 - \frac{\pi}{2} \leq t \leq a_1 + \frac{\pi}{2}.$$

È poi, per ogni altro t ,

$$F_a(t) = 0$$

perché il periodo $2T_n$ di $f_n(t)$ diverge a $+\infty$. Perciò $F_a(t)$ non è q. p.

Questa circostanza si presenta, ad esempio, se si prende la successione $\{t_k\}$ considerata nella dimostrazione del lemma, ponendo $t_k = \alpha_k = T_k$.

Detto infatti l_k un conveniente intero, si ha, per $k \geq n$, $f_n(t + T_k) = f_n(t + 3^{k-n}T_n) = f_n(t + (2l_k + 1)T_n) = f_n(t + T_n)$, e quindi $f_{n,a}(t) = f_n(t + T_n)$, $F_a(0) = 1$, cioè $a_1 = 0$.

b) Un tale intervallo non esiste. Ciò significa che preso comunque, in J , un intervallo $(a - \frac{\pi}{2})^{|\cdot|} (a + \frac{\pi}{2})$ potrà, in esso, risultare

$$f_n(t + \gamma_n) = \cos(t - a)$$

ma solo per $n \leq p_a$, finito. Poiché il grafico di $f_{p_a+1}(t + \gamma_{p_a+1})$ non può attraversare quello di $f_{p_a}(t + \gamma_{p_a})$, sarà, necessariamente, in tutto $(a - \frac{\pi}{2})^{|\cdot|} (a + \frac{\pi}{2})$,

$$f_{p_a+1} = 0.$$

Ne segue, in tale intervallo,

$$f_n(t + \gamma_n) = 0 \quad , \quad \text{per} \quad n \geq p_a + 1,$$

e quindi

$$F_a(t) = 0.$$

La funzione $F_a(t)$ è pertanto, in questo caso, identicamente nulla.

Analisi matematica. — *Conditions nécessaires se rapportant aux problèmes discontinus d'ordre supérieur dans le calcul des variations* (*).
Nota di ANDRÁS KÓSA, presentata (**) dal Socio M. PICONE.

Le problème examiné est le suivant: Soient n un entier positif arbitraire et T un domaine quelconque du plan XY . Supposons que la fonction $f(x, y, y', \dots, y^{(n)})$ dite fonction de base possède des dérivées partielles d'ordre 2 continues sur l'ensemble

$$R = \{(x, y) \in T, y^{(i)} \text{ finie quelconque, } i = 1, \dots, n\}.$$

Considérons deux points de T : $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$, $x_1 \neq x_2$ et donnons-nous $2(n-1)$ nombres arbitraires: $y_1^{(i)}, y_2^{(i)}, i = 1, \dots, n-1$. Définissons ensuite la classe de fonctions $D^{(n)}$ de la façon suivante: $y(x) \in D^{(n)}$ si $y(x)$ est continue en $[x_1, x_2]$ et si l'on peut diviser l'intervalle $[x_1, x_2]$ en un nombre fini d'intervalles partiels à l'intérieur desquels $y(x)$ admet une n -ième dérivée continue et aux extrémités desquels chaque dérivée d'ordre $k \leq n$ admet une limite à droite resp. à gauche. Dans ce qui suit un point quelconque $x_0 \in (x_1, x_2)$ sera appelé point singulier de la fonction $y(x) \in D^{(n)}$ si l'inégalité $y^{(i)}(x_0 - 0) \neq y^{(i)}(x_0 + 0)$ subsiste pour un i au moins ($i = 1, \dots, n$).

Nous définissons comme suit la classe de fonction M dite classe admissible: $y(x) \in M$ si $1^\circ y(x) \in D^{(n)}$; $2^\circ y^{(i)}(x_1) = y_1^{(i)}, y^{(i)}(x_2) = y_2^{(i)}, i = 0, 1, \dots, n-1$; $3^\circ (x, y(x)) \in T$ si $x_1 \leq x \leq x_2$. L'opération

$$(I) \quad I[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} f(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x)) dx$$

est définie pour toute fonction $y(x) \in M$.

Définissons de la façon suivante les minima relatifs fort et faible: L'opération (I) prendra sur la fonction $y_0(x) \in M$ un minimum relatif fort resp. un minimum relatif faible s'il existe un nombre positif ε tel que l'inégalité $I[y(x)] \geq I[y_0(x)]$ soit valable pour toute fonction $y(x) \in M$ pour laquelle $\rho(y, y_0) < \varepsilon$ resp. $\rho_n(y, y_0) < \varepsilon$; ici on entend par $\rho(y, y_0)$ le nombre $\max_{x_1 \leq x \leq x_2} |y(x) - y_0(x)|$ et par $\rho_n(y, y_0)$ le nombre $\max \{\rho(y, y_0), \rho(y', y'_0), \dots, \rho(y^{(n)}, y_0^{(n)})\}$.

La définition précédente de l'opération diffère de la définition usuelle, dans laquelle on suppose que la fonction fournissant le minimum admet au moins une n -ième dérivée continue, ou bien qu'il s'agit d'une disconti-

(*) Résumé des résultats, en partie sous presse, obtenus par l'auteur en ce qui concerne le problème ci-dessus et exposés dans une conférence donnée le 9 décembre 1959 à l'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo di Rome.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

nuité d'un type tel que la fonction fournissant le minimum admet une $(n - 1)$ -ième dérivée continue, sa n -ième dérivée étant continue par segments. La définition plus générale que les précédentes, que nous avons donnée de l'opération, a été suggérée en premier lieu par le fait qu'un grand nombre d'opérations de type simple ne prennent leurs extrêmes que sur les fonctions appartenant à la classe $D^{(n)}$.

Les résultats ci-dessous concernent le minimum relatif fort, cependant ils sont aussi valables en partie pour le minimum relatif faible:

THÉORÈME I. — Si l'opération (1) prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, elle doit vérifier le système différentiel

$$(2) \quad f_{y^{(i)}}(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x)) = 0, \quad i = 2, \dots, n^{(1)}.$$

La démonstration du théorème peut s'effectuer par voie élémentaire. Soient l l'un quelconque des nombres $2, \dots, n$ et c un point de l'intervalle (x_1, x_2) , qui n'est pas un point singulier en regard à la fonction $y(x)$. Examinons l'opération sur les fonctions $y(x) + \varepsilon \eta_k(x)$ où

$$\eta_k(x) = \begin{cases} \frac{k}{l!} \left(x - c + \frac{1}{k} \right)^l, & \text{si } c - \frac{1}{k} \leq x \leq c \\ -\frac{1}{l!} \left(\frac{1}{k} \right)^{l-2} \left(x - c - \frac{1}{k} \right), & \text{si } c \leq x \leq c + \frac{1}{k} \\ 0 & \text{pour les autres cas.} \end{cases}$$

On voit aisément que pour un assez petit ε , les fonctions $y(x) + \varepsilon \eta_k(x)$ appartiennent toutes à la classe M à partir d'un certain k et que $\varphi'(0) = 0$ pour les fonctions $\varphi(\varepsilon) = I[y(x) + \varepsilon \eta_k(x)]$. De cette égalité et moyennant des calculs simples on obtient, pour $k \rightarrow \infty$, la l -ième équations (2).

La transformation de Du Bois-Reymond permet de démontrer le théorème suivant, en s'appuyant sur les équations (2):

THÉORÈME II. — Si l'opération (1) prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, il existe une constante c telle que l'égalité

$$(3) \quad f_{y'}(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x)) = \int_{x_0}^x f_y(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x)) dx + c$$

est valable sur tout l'intervalle (x_1, x_2) excepté les points singuliers.

Définissons maintenant la fonction E de Weierstrass comme il suit:

$$E(x, y, y', \dots, y^{(n)}; p', \dots, p^{(n)}) = f(x, y, p', \dots, p^{(n)}) - \\ - f(x, y, y', \dots, y^{(n)}) - (p' - y') f_{y'}(x, y, y', \dots, y^{(n)}).$$

(1) Aux points singuliers, l'on doit tenir compte de toutes les deux limites unilatérales.

A l'aide des équations (2) et (3) nous pouvons démontrer le théorème suivant:

THÉORÈME III. - Si l'opération (I) prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, alors pour des constantes arbitraires $p', \dots, p^{(n)}$ l'inégalité

$$(4) \quad E(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x); p', \dots, p^{(n)}) \geq 0$$

doit être vérifiée sur tout l'intervalle $[x_1, x_2]$ ⁽²⁾.

Des conditions (3) et (4) découle le théorème suivant:

THÉORÈME IV. - Si l'opération (I) prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, alors les inégalités

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_{y'}(x, y(x), y'(x-0), \dots, y^{(n)}(x-0)) = f_{y'}(x, y(x), y'(x+0), \dots, y^{(n)}(x+0)) \\ f(x, y(x), y'(x-0), \dots, y^{(n)}(x-0)) - y'(x-0) \cdot \\ \cdot f_{y'}(x, y(x), y'(x-0), \dots, y^{(n)}(x-0)) = f(x, y(x), y'(x+0), \dots, y^{(n)}(x+0)) \\ - y'(x+0) \cdot f_{y'}(x, y(x), y'(x+0), \dots, y^{(n)}(x+0)) \end{array} \right.$$

doivent être vérifiées sur tout l'intervalle ouvert (x_1, x_2) .

On voit facilement que si une fonction quelconque $y(x) \in M$ remplit la condition (4), alors elle vérifie aussi le système d'équations (2). Quant aux autres conditions nécessaires, en considérant la structure des fonctions qui y figurent, elles sont identiques, au cas où $n = 1$, aux conditions nécessaires suivantes bien connues: à l'égalité de Du Bois-Reymond (2); à la condition nécessaire de Weierstrass (3); et à la condition de Weierstrass-Erdmann (5). Ces conditions ne sont donc pas celles du cas $n = 1$, mais en général les conditions nécessaires caractéristiques du problème de discontinuité défini de la manière ci-dessus.

Les équations du système (2) sont des équations différentielles d'ordre n ; si la fonction fournissant le minimum admet une $(n+1)$ -ième dérivée continue, l'équation (3) se transforme en une équation différentielle ordinaire d'ordre $n+1$. Nous aboutirons dans ce qui suit à une classe de problèmes dans lesquels l'opération (I) ne peut prendre un minimum que sur une fonction admettant au moins une dérivée continue d'ordre $n+1$.

Une autre conséquence de la condition (4) est le théorème suivant:

THÉORÈME V. - Si l'opération (I) prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, alors pour des nombres arbitraires $\sigma_1, \dots, \sigma_i$ l'inégalité

$$(6) \quad \sum_{i,j=1}^n f_{y^{(i)}y^{(j)}}(x, y(x), y'(x), \dots, y^{(n)}(x)) \sigma_i \sigma_j \geq 0$$

doit être valable sur tout l'intervalle $[x_1, x_2]$ ⁽³⁾.

(2) Voir (1).

(3) Voir (1).

Conformément à la condition (6), nous appellerons opération régulière toute opération pour laquelle la forme quadratique

$$\sum_{i,j=1}^n f_{y^{(i)}y^{(j)}}(x, y, y', \dots, y^{(n)}) \sigma_i \sigma_j$$

est définie positive sur tout l'ensemble R. En nous basant sur les conditions (2), (3), (5) et sur le théorème bien connu relatif aux fonctions implicites, nous pouvons démontrer le théorème suivant:

THÉORÈME VI. — Si l'opération (1) est régulière et prend un minimum relatif fort sur la fonction $y(x) \in M$, $y(x)$ admet au moins une dérivée continue d'ordre $n + 1$.

Les résultats que nous avons obtenus sont également valables au cas où nous définissons l'opération dans la classe correspondante des fonctions vectorielles.

Analisi matematica. — *Su un problema al contorno per un sistema ellittico di equazioni lineari alle derivate parziali del prim'ordine in tre variabili.* Nota di ANTONIO AVANTAGGIATI, presentata (*) dal Corrisp. C. MIRANDA.

In una Memoria ⁽¹⁾ di qualche anno fa C. Miranda ha considerato un sistema ellittico di equazioni lineari alle derivate parziali del primo ordine, stabilendo un teorema di esistenza per il problema al contorno che si ottiene assegnando sulla frontiera i valori di una sola, diciamo u , delle funzioni incognite. Nella sua trattazione il Miranda non si occupava della determinazione univoca delle funzioni incognite diverse dalla u ; risulta però da un'altra Memoria ⁽²⁾ dello stesso autore che a tal fine sarebbe sufficiente, in generale, assegnare sulla frontiera i valori di certe combinazioni lineari di tali funzioni. È pertanto ben naturale domandarsi se non sia possibile pervenire a risultati analoghi per problemi al contorno di tipo più generale, per esempio per il problema che si ottiene assegnando sulla frontiera delle combinazioni lineari di tutte le funzioni incognite. Problemi di questo genere sono stati in effetto considerati nel caso di due variabili e ciò lascia sperare nella possibilità di stabilire qualche risultato anche nel caso generale.

Per saggiare le difficoltà del problema, ho creduto utile di studiare la questione nel caso di un particolare sistema di quattro equazioni del primo ordine in quattro funzioni incognite di tre variabili, sistema già considerato da Moisil e Theodoresco ⁽³⁾, e nella presente Nota espongo alcuni risultati la cui dimostrazione sarà pubblicata in un lavoro più esteso.

1. NOTAZIONI. — Siano: E_3 lo spazio reale euclideo a tre dimensioni; i_1, i_2, i_3 i versori di una terna fissa di riferimento (sinistrorsa) di assi cartesiani ortogonali.

Sia inoltre ⁽⁴⁾: T un dominio connesso e limitato di E_3 di classe $A^{(1,1)}$, \bar{T} la sua frontiera, η ($0 \leq \xi$) un punto generico di \bar{T} , $n(\eta)$ la retta normale ad \bar{T} nel punto η orientata verso l'esterno di T , $n(\eta)$ il suo versore; $d\sigma$ lo

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) Cfr. C. MIRANDA, *Sui sistemi di tipo ellittico lineari a derivate parziali del primo ordine in tre variabili indipendenti*, «Mem. Acc. Lincei», 3, 85-121 (1952).

(2) Cfr. C. MIRANDA, *Sull'integrazione delle forme differenziali esterne*, «Ricerche di Mat.», Napoli, 2, 151-182 (1953).

(3) Cfr. C. MOISIL et N. THEODORESCO, *Fonctions holomorphes dans l'espace*, «Mathematica Cluj», vol. V, 142-159 (1931).

(4) Per le notazioni che qui si adoperano rimandiamo alla monografia di C. MIRANDA, *Equazioni alle derivate parziali di tipo ellittico*, «Ergeb. der Math.», N. F., Heft 2, Springer-Berlin (1955).

elemento di superficie su $\mathfrak{F}T$; x ($o y$) un punto generico di T , dx ($o dy$) l'elemento di volume.

Dati quattro numeri reali $\{u_r\}^{(5)}$ poniamo:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_o &= u_1 \mathbf{i}_1 + u_2 \mathbf{i}_2 + u_3 \mathbf{i}_3 \\ \mathbf{U}_k &= \mathbf{i}_k \wedge \mathbf{U}_o - u_o \mathbf{i}_k \end{aligned} \quad k = 1, 2, 3$$

e analogamente se al posto della u si usa un'altra qualsiasi lettera dell'alfabeto latino. Date le funzioni $\{u_r(\eta)\}$ e $\{v_r(\eta)\}$ definite su $\mathfrak{F}T$, poniamo:

$$F^{(k)}(u) = (u_k \mathbf{U}_o - u_o \mathbf{U}_k + \mathbf{U}_k \wedge \mathbf{U}_o) \times \mathbf{n}$$

$$F^{(k)}(u, v) = \frac{1}{2} \sum_r v_r \frac{\partial F^{(k)}(u)}{\partial u_r} = \frac{1}{2} \sum_r u_r \frac{\partial F^{(k)}(v)}{\partial v_r}, \quad \text{per } k = 1, 2, 3.$$

2. POSIZIONE DEL PROBLEMA. — Il problema che abbiamo preso in considerazione è il seguente:

Assegnate le funzioni $\{f_r(x)\}$ di classe $C^{(0, \lambda)}$ in T e le funzioni $\{a_r(\eta)\}$, $\{b_r(\eta)\}$, $\alpha(\eta)$ e $\beta(\eta)$ di classe $C^{(0, \lambda)}$ su $\mathfrak{F}T$, determinare una soluzione $\{z_r(x)\}$, di classe $C^{(0, \lambda)}$ in T e di classe $C^{(1)}$ in $T - \mathfrak{F}T$, del seguente sistema:

$$(2.1) \quad \begin{cases} \text{grad } z_o + \text{rot } \mathbf{Z}_o = \mathbf{F}_o \\ \text{div } \mathbf{Z}_o = f_o \end{cases} \quad \text{in } T - \mathfrak{F}T$$

che verifichi le condizioni al contorno:

$$(2.2) \quad \begin{cases} a_o z_o + \mathbf{A}_o \times \mathbf{Z}_o = \alpha \\ b_o z_o + \mathbf{B}_o \times \mathbf{Z}_o = \beta \end{cases} \quad \text{su } \mathfrak{F}T.$$

Nel seguito designeremo tale problema come problema 1°.

3. RISULTATI. — Per il problema 1° si può dimostrare il seguente teorema di unicità:

I) *Se per un fissato valore dell'indice k , le funzioni $\{a_r(\eta)\}$ e $\{b_r(\eta)\}$ verificano la condizione:*

$$(3.1) \quad F^{(k)}(a) \cdot F^{(k)}(b) - [F^{(k)}(a, b)]^2 > 0$$

su tutta $\mathfrak{F}T$, per il problema 1° vale il teorema di unicità.

Ciò si consegue facendo vedere che, se $\{\bar{z}_r(x)\}$ è soluzione del problema 1° reso omogeneo, deve risultare:

$$\int_{\mathfrak{F}T} F^{(k)}(\bar{z}) d\sigma = 0$$

e di qui segue che le \bar{z}_r sono nulle su $\mathfrak{F}T$, giacché si può dimostrare che, nella ipotesi (3.1), la $F^{(k)}(\bar{z})$ assume valori tutti di uno stesso segno quando le \bar{z}_r sono legate dalle relazioni (2.2) rese omogenee. Che poi le \bar{z}_r siano nulle in tutto T , segue dal fatto che tali funzioni sono armoniche in $T - \mathfrak{F}T$.

(5) Qui ed in seguito ometteremo la scrittura ($r = 0, 1, 2, 3$).

Per passare allo studio della questione esistenziale si possono ricercare le soluzioni del problema che abbiano la seguente forma:

$$(3.2) \quad z_r(x) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathfrak{FT}} \text{grad}_\eta \left(\frac{1}{x\eta} \right) \times [\mathbf{A}_r(\eta) \varphi_1(\eta) + \mathbf{B}_r(\eta) \varphi_2(\eta)] d_\eta \sigma + \bar{z}_r(x)$$

essendo:

$$\bar{z}_r(x) = \frac{1}{4\pi} \int_T \text{grad}_x \left(\frac{1}{xy} \right) \times \mathbf{F}_r(y) dy,$$

e avendo indicato con $\varphi_1(\eta)$ e $\varphi_2(\eta)$ due funzioni incognite da determinarsi fra quelle di classe $C^{(0,\lambda)}$ su \mathfrak{FT} . Le proprietà dei potenziali di dominio e di doppio strato permettono di verificare che effettivamente le $z_r(x)$ date dalla (3.2) sono, qualunque siano φ_1 e φ_2 , soluzioni del sistema (2.1) di classe $C^{(0,\lambda)}$ in T . Imponendo le condizioni (2.2) si ottiene il seguente sistema di equazioni integrali a valor principale nelle incognite φ_1 e φ_2 .

$$(3.3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \mathbf{k} \times \mathbf{n} \varphi_1 + \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{FT}}^* \text{grad}_\eta \left(\frac{1}{\xi\eta} \right) \times \left[\sum_{\circ k}^3 b_k(\xi) \mathbf{A}_k(\eta) \right] \varphi_1(\eta) d_\eta \sigma + \\ & \quad + \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{FT}}^* \text{grad}_\eta \left(\frac{1}{\xi\eta} \right) \times \left[\sum_{\circ k}^3 b_k(\xi) \mathbf{B}_k(\eta) \right] \varphi_2(\eta) d_\eta \sigma = p_1 \\ & - \mathbf{k} \times \mathbf{n} \varphi_2 + \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{FT}}^* \text{grad}_\eta \left(\frac{1}{\xi\eta} \right) \times \left[\sum_{\circ k}^3 a_k(\xi) \mathbf{A}_k(\eta) \right] \varphi_1(\eta) d_\eta \sigma + \\ & \quad + \frac{1}{2\pi} \int_{\mathfrak{FT}}^* \text{grad}_\eta \left(\frac{1}{\xi\eta} \right) \times \left[\sum_{\circ k}^3 a_k(\xi) \mathbf{B}_k(\eta) \right] \varphi_2(\eta) d_\eta \sigma = p_2 \end{aligned} \right.$$

avendo posto:

$$\mathbf{k} = a_0 \mathbf{B}_0 - b_0 \mathbf{A}_0 + \mathbf{A}_0 \wedge \mathbf{B}_0; \quad p_1 = 2 \left(\beta - \sum_{\circ k}^3 b_k \bar{z}_k \right), \quad p_2 = 2 \left(\alpha - \sum_{\circ k}^3 a_k \bar{z}_k \right).$$

In virtù di alcuni teoremi dovuti a Giraud⁽⁶⁾ relativi agli integrali a valor principale estesi ad una superficie e usando la stessa tecnica adoperata dal suddetto autore nella trattazione dell'equazione integrale a valor principale che si presenta nel problema di derivata obliqua, si dimostra il seguente teorema:

II) Se in ogni punto di \mathfrak{FT} è verificata la condizione:

$$(3.4) \quad \mathbf{k} \times \mathbf{n} \neq 0$$

per il sistema (3.3) valgono i tre teoremi di Fredholm.

Si dimostra inoltre la seguente disuguaglianza:

$$F^{(k)}(a) \cdot F^{(k)}(b) - [F^{(k)}(a, b)]^2 \leq (\mathbf{k} \times \mathbf{n})^2$$

(6) I teoremi cui ci si riferisce sono tutti esposti nella già citata monografia del Miranda (nel Cap. II), alla quale rimandiamo anche per la bibliografia relativa ai lavori di Giraud.

e quindi:

III) *Se è verificata la (3.1) è verificata anche la (3.4).*

Si può poi dimostrare che:

IV) *Se è verificata la (3.1) il sistema aggiunto omogeneo associato al sistema (3.3) non ha soluzioni diverse da quella banale.*

Tale teorema si dimostra facendo vedere che, se (ψ_1, ψ_2) è una soluzione del suddetto sistema omogeneo, esiste una soluzione del sistema (2.1) reso omogeneo $\{z_r^*(x)\}$ tale che su \mathcal{FT} si abbia:

$$z_r^*(\xi) = \mathbf{A}_r \times \mathbf{n} \cdot \psi_1 + \mathbf{B}_r \times \mathbf{n} \cdot \psi_2.$$

Allora, con metodo analogo a quello adoperato per dimostrare il teorema di unicità, si ottiene che ψ_1 e ψ_2 sono nulle.

Dai teoremi II, III e IV si trae il seguente teorema di esistenza ed unicità:

V) *Se è verificata la condizione (3.1) il problema 1° ammette una ed una sola soluzione qualunque siano i termini noti.*

4. OSSERVAZIONE. — Se le funzioni $\{a_r\}$ e $\{b_r\}$ verificano la condizione (3.1) la (3.2) fornisce, qualunque sia T , tutte e soltanto le soluzioni del sistema (2.1) di classe $C^{(0,\lambda)}$ in T , al variare delle φ_i nella classe delle funzioni di classe $C^{(0,\lambda)}$ su \mathcal{FT} . Ciò non può invece asserirsi nel caso in cui non valga la (3.1). Pertanto, se si suppone verificata soltanto la (3.4) ma non la (3.1), si può solo asserire che il sistema (3.3) ammette un numero finito di condizioni di compatibilità, verificate le quali il problema è risolubile. Nulla però può dirsi sul numero delle soluzioni indipendenti del problema 1°, né si potrà dire che tale problema non è risolubile se quelle condizioni di compatibilità non sono verificate.

5. ESEMPIO. Riportiamo il seguente esempio per provare che esistono effettivamente dei casi in cui la (3.1) è verificata.

Assegnate le funzioni $\mu(\eta)$ e $\nu(\eta)$ di classe $C^{(0,\lambda)}$ su \mathcal{FT} , consideriamo il problema che si ottiene dal problema 1° sostituendo alle condizioni (2.2) le seguenti:

$$(5.1) \quad \begin{cases} z_0 \cos \frac{\nu}{2} - (z_1 \cos \mu - z_2 \sin \mu) \sin \frac{\nu}{2} = \alpha \\ z_3 \cos \frac{\nu}{2} + (z_1 \sin \mu + z_2 \cos \mu) \sin \frac{\nu}{2} = \beta. \end{cases}$$

In tale caso la condizione (3.1), per $k=3$, si riduce alla seguente:

$$n_1 \sin \nu \sin \mu + n_2 \sin \nu \cos \mu + n_3 \cos \nu = 0.$$

Si ha perciò:

VI) *Se la retta di coseni direttori*

$$(\sin \nu \sin \mu, \sin \nu \cos \mu, \cos \nu)$$

non è mai tangente ad FT, il problema che consiste nel determinare una soluzione di classe $C^{(0,\lambda)}$ in T del sistema (2.1), con le condizioni al contorno (5.1), ammette una ed una sola soluzione.

Equazioni differenziali. — *Sulla stabilità uniforme e asintotica uniforme in prima approssimazione.* Nota di PAOLO SANTORO, presentata (*) dal Socio G. SANSONE.

Esaminando la letteratura relativa al problema della stabilità in prima approssimazione ⁽¹⁾ risulta che i vari criteri dati da diversi Autori da Liapunov in poi, per dedurre la stabilità della soluzione nulla di un sistema

$$(S) \quad \dot{x} = A(t)x + f(t, x) \quad (\dot{x} = dx/dt)$$

da quello del corrispondente sistema lineare

$$(A) \quad \dot{y} = A(t)y,$$

si basano su una maggiorazione della norma $\|f\|$ del termine perturbatore. Nella presente Nota adotteremo più in generale una maggiorazione del prodotto scalare x^*f per dare due criteri di stabilità uniforme (N. 2) e asintotica uniforme (N. 3). In cambio di questa maggiore generalità di ipotesi relative al termine perturbatore rispetto ai risultati citati in ⁽¹⁾ imporremo sul sistema ridotto condizioni che risultano (N. 1) più restrittive della stabilità uniforme e asintotica uniforme rispettivamente.

I. - STABILITÀ UNIFORME E ASINTOTICA UNIFORME DEL SISTEMA LINEARE OMOGENEO.

a) Dato un sistema lineare omogeneo di n equazioni differenziali (in forma vettoriale)

$$(A) \quad \dot{y} = A(t)y,$$

con $A(t)$ matrice di ordine n reale e continua in t per $-\infty < T < t < +\infty$, è noto ⁽²⁾ che ogni soluzione può rappresentarsi sotto la forma

$$(I) \quad y(t) = Y(t)Y^{-1}(t_0)y(t_0)$$

per ogni coppia $t \in (T, +\infty)$, $t_0 \in (T, +\infty)$ avendo indicato con $Y(t)$ una qualunque matrice fondamentale del sistema (A).

Dalla (I) segue che

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) Si vedano oltre i volumi di R. BELLMAN [1], E. A. CODDINGTON e N. LEVINSON [4], S. LEFSCHETZ [6], V. V. NEMITSKY e V. V. STEPANOV [8], G. SANSONE e R. CONTI [9] anche gli articoli di M. GOLOMB [5], I. BIHARI [2] e quello recentissimo di A. STOKES dal quale prende spunto il presente lavoro.

(2) Cfr. [9] cap. I, § 3, n. 4.

A) la soluzione nulla di (A) è uniformemente stabile allora e solo che esiste una costante $c \geq 0$ per cui ⁽³⁾

$$(2) \quad |Y(t) Y^{-1}(t_0)| \leq c, \quad T < t_0 < t < +\infty.$$

B) la soluzione nulla di (A) è asintotica-uniformemente stabile allora e solo quando esistono $N \geq 0, \nu > 0$ tali che ⁽⁴⁾

$$(3) \quad |Y(t) Y^{-1}(t_0)| \leq N e^{-\nu(t-t_0)}, \quad T < t_0 < t < +\infty.$$

A queste condizioni possiamo dare una veste diversa nel seguente modo.

Posto ⁽⁵⁾

$$(4) \quad \rho^2 = \|y\|^2 = y^* y$$

e

$$(5) \quad y = \rho \eta$$

e quindi

$$(6) \quad \eta^* \eta = I$$

e posto inoltre

$$(7) \quad H(t) = \frac{1}{2} A(t) + \frac{1}{2} A^*(t)$$

si ha, con facili calcoli, che ogni soluzione $y(t)$ della (A) corrisponde ad una soluzione $(\rho(t), \eta(t))$ del sistema

$$(8) \quad \dot{\rho} = \eta^* H(t) \eta \rho,$$

$$(9) \quad \dot{\eta} = (A(t) - \eta^* H(t) \eta) \eta,$$

sotto la condizione (cfr. (6))

$$(10) \quad \eta^*(t) \eta(t) = I.$$

Integrando (8) si ha da (5) che le soluzioni di (A) si rappresentano sotto la forma

$$(11) \quad \rho(t) \eta(t) = \rho(t_0) e^{\int_{t_0}^t \eta^*(\tau) H(\tau) \eta(\tau) d\tau},$$

dove $\eta(\tau)$ soddisfa (9) e (10), e poiché da (1) e (5) segue

$$\rho(t) \eta(t) = \rho(t_0) Y(t) Y^{-1}(t_0) \eta(t_0).$$

da A) e B) si ha

A') la soluzione nulla di (A) è uniformemente stabile allora e solo quando esiste una costante $c \geq 0$ tale che

$$(12) \quad \int_{t_0}^t \eta^*(\tau) H(\tau) \eta(\tau) d\tau \leq c, \quad T < t_0 < t < \infty,$$

per tutte le η soddisfacenti (9) e (10).

(3) Cfr. [9] cap. IX, § 2, n. 1.

(4) Cfr. [7].

(5) Se a è una qualsiasi matrice indichiamo con a^* la sua trasposta.

B') la soluzione nulla di (A) è uniformemente asintoticamente stabile allora e solo quando esistono due costanti $N \geq 0, \nu > 0$ tali che

$$(13) \quad \int_{t_0}^t (\eta^*(\tau) H(\tau) \eta(\tau) + \nu) d\tau \leq N, \quad T < t_0 < t < +\infty,$$

per tutte le n soddisfacenti (9) e (10).

b) Ne consegue che

A'') affinché la soluzione nulla di (A) sia uniformemente stabile è *sufficiente* che esista $c \geq 0$ tale che (12) valga per tutte le η soddisfacenti (10).

B'') affinché la soluzione nulla di (A) sia asintotica uniformemente stabile è *sufficiente* che esistano $N \geq 0, \nu > 0$ tali che (13) valga per tutte le η soddisfacenti (10).

Come è noto, detti $\lambda(t), \Lambda(t)$ il più piccolo e il più grande autovalore della matrice $H(t)$ (necessariamente reali) si ha, per tutte le $\eta(t)$ soddisfacenti (10),

$$(14) \quad \lambda(t) \leq \eta^*(t) H(t) \eta(t) \leq \Lambda(t),$$

e da questa, tenuto conto rispettivamente della (12) e della (13), segue in particolare

A''') affinché la soluzione nulla di (A) sia uniformemente stabile è *sufficiente* che esista $c \geq 0$ tale che ⁽⁶⁾

$$(15) \quad \int_{t_0}^t \Lambda(t) dt \leq c, \quad T < t_0 < t < +\infty.$$

B''') affinché la soluzione nulla di (A) sia uniformemente asintoticamente stabile è *sufficiente* che esistano $N \geq 0, \nu > 0$ tali che

$$(16) \quad \int_{t_0}^t (\Lambda(\tau) + \nu) d\tau \leq N.$$

2. - STABILITÀ UNIFORME IN PRIMA APPROSSIMAZIONE.

a) Consideriamo adesso il sistema

$$(S) \quad \dot{x} = A(t)x + f(t, x),$$

dove $A(t)$ è, come nel n. 1, continua in $-\infty \leq T < t < +\infty$ e dove $f(t, x)$ è un n -vettore definito in

$$\Omega: \quad -\infty \leq T < t < +\infty,$$

ivi continuo e con

$$(17) \quad f(t, 0) = 0$$

dimodoché $x(t) = 0$ è soluzione di (S).

(6) Cfr. [11], oppure [9] cap. VIII § 1, e cap. IX § 2.

Posto

$$r^2 = \|x\|^2 = x^* x,$$

si ha che se $x(t)$ è soluzione di (S) la $r(t)$ soddisfa l'equazione

$$(r^2)' = 2 x^*(t) H(t) x(t) + 2 x^*(t) f(t, x(t))$$

e pertanto posto

$$(18) \quad x = r\chi, \quad (\chi^* \chi = 1)$$

potremo scrivere

$$\dot{r} = \chi^* H \chi + \frac{\chi^* f(t, x)}{r}:$$

da questa segue

$$(19) \quad r = r(t_0) e^{\int_{t_0}^t \chi^* H \chi d\tau} + \int_{t_0}^t e^{\tau} \frac{\chi^* H \chi d\tau}{r} \frac{\chi^* f(\tau, x)}{r} d\tau.$$

b) Possiamo ora provare il

TEOREMA I ⁽⁷⁾. *Se si ha*

$$(20) \quad x^* f(t, x) \leq \|x\| \omega(t, \|x\|) \quad , \quad (t, x) \in \Omega$$

con $\omega(t, r)$ continua per $T < t < +\infty$ monotona non decrescente in r per ogni fissata t , ed è $\omega(t, 0) = 0$ e se inoltre vale la

$$(15) \quad \int_{t_0}^t \Lambda(\tau) d\tau \leq c \quad , \quad T < t_0 < t < \infty,$$

con una costante $c \geq 0$ tale che la soluzione nulla dell'equazione (scalare)

$$(21) \quad \dot{u} = e^t \omega(t, u)$$

è uniformemente stabile, allora è uniformemente stabile la soluzione nulla del sistema (S) ⁽⁸⁾.

Dalla (19) e dalle ipotesi poste si ha

$$(22) \quad r \leq r_0 e^{\int_{t_0}^t \Lambda(\tau) d\tau} + \int_{t_0}^t e^{\tau} \frac{\int_{t_0}^{\tau} \Lambda(\tau) d\tau}{r} \omega(\tau, r) d\tau,$$

e per l'ipotesi (15)

$$(23) \quad r \leq r_0 e^c + e^c \int_{t_0}^t \omega(\tau, r) d\tau.$$

Sia $r_0 + \delta > 0$ ($\delta > 0$) sufficientemente piccolo e indichiamo con $u_\delta(t)$ la solu-

(7) Cfr. [10].

(8) Se per l'equazione (21) non vale un teorema di unicità bisogna intendere che la soluzione di cui si parla è quella superiore. Si noti anche che nulla esclude che la funzione $\omega(t, r)$ possa essere del tipo di Caratheodory.

zione della (21) data da

$$(24) \quad u_{\delta} = (r_0 + \delta) e^c + e^c \int_{t_0}^t \omega(\tau, r) d\tau,$$

e definita in $[t_0, T']$ con $T' > T$ arbitrario.

Per $t = t_0$ da (23) e (24) si ha

$$r_0 = r(t_0) \leq r_0 e^c < (r_0 + \delta) e^c = u_{\delta}(t_0).$$

Dimostriamo che è assurdo che esista $T'' \in [t_0, T']$ per cui

$$(25) \quad r(T'') = u_{\delta}(T'').$$

Se infatti la (25) fosse vera per un $T'' \in [t_0, T]$ avremmo

$$\begin{aligned} r(T'') = u_{\delta}(T'') &= (r_0 + \delta) e^c + \int_{t_0}^{T''} e^c \omega(\tau, u_{\delta}) d\tau > r_0 e^c + \int_{t_0}^{T''} e^c \omega(\tau, u_{\delta}) d\tau \geq \\ &\geq r_0 e^c + \int_{t_0}^{T''} e^c \omega(\tau, r) d\tau \geq r(T''). \end{aligned}$$

Pertanto

$$r(t) < u_{\delta}(t) \quad \text{in } [t_0, T']$$

e poiché per δ tendente a zero, $u_{\delta}(t)$ tende alla soluzione (superiore) di (21) soddisfacente la condizione $u(t_0) = r_0 e^c$ si ha

$$r(t) \leq u(t), \quad t \in [t_0, T']$$

e per l'arbitrarietà di T' segue il teorema.

c) COROLLARIO ⁽⁹⁾. Se per la $f(t, x)$ è soddisfatta l'ipotesi del teorema I e se inoltre la soluzione nulla dell'equazione (scalare)

$$(26) \quad \dot{u} = \omega(t, u)$$

è uniformemente stabile, allora è uniformemente stabile la soluzione nulla del sistema

$$(S') \quad \dot{x} = f(t, x).$$

L'asserto segue dal teorema I tenuto conto che nel nostro caso è $\Lambda(t) = 0$ e si può prendere $c = 0$.

3. STABILITÀ ASINTOTICA UNIFORME.

Partendo dalla (22) e tenuto conto della (16) invece che della (15) si prova in modo perfettamente analogo il seguente

TEOREMA II ⁽¹⁰⁾: Se per $f(t, x)$ è soddisfatta l'ipotesi del teorema I e se inoltre vale la

$$(16) \quad \int_{t_0}^t (\Lambda(\tau) + \nu) d\tau \leq N, \quad T < t_0 < t < \infty,$$

(9) Cfr. [10].

(10) Cfr. [10].

e l'equazione (scalare)

$$(27) \quad \dot{u} = -vu + e^N \omega(t, u)$$

ha la soluzione asintoticamente uniformemente stabile, allora anche il sistema (S) ha la soluzione nulla asintoticamente uniformemente stabile.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] R. BELLMAN, *Stability theory of differential equations*. New-York 1953.
- [2] I. BIHARI, *Researches on the boundedness and stability of solutions of nonlinear differential equations*, « Acta Math. Acad. Sc. Hung. », 8 (1957).
- [3] L. CESARI, *Asymptotic behavior and stability problems in ordinary differential equations*, Berlin 1959.
- [4] E. A. CODDINGTON-N. LEVINSON, *Theory of ordinary differential equations*. New-York 1955.
- [5] M. GOLOMB, *Bounds for solution of nonlinear differential systems*, « Arch. Rat. Mech. and Anal. », 1 (1957-58).
- [6] S. LEFSCHETZ, *Differential equations: geometric theory*. New-York 1957.
- [7] J. L. MASSERA, *Contributions to stability theory*, « Annals Math. », 64 (1956).
- [8] V. V. NEMITSKY-V. V. STEPANOV, *Teoria qualitativa delle equazioni differenziali*. Mosca 1949 (in lingua russa).
- [9] G. SANSONE-R. CONTI, *Equazioni differenziali non lineari*. Monografie del C.N.R. Roma 1956.
- [10] A. STOKES, *The applications of fixed-point theorem to variety of nonlinear stability problems*, « Proc. Nat. Acad. Sc. of U.S.A. », 46 (1959).
- [11] T. WAZEWSKI, *Sur la limitation des intégrales de systèmes différentiels linéaires ordinaires*, « Studia Math. », 10 (1948).

Geometria. — *Sulle ovali in un piano proiettivo sopra un corpo finito.* Nota di ALDO COSSU, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

Come è noto, B. Segre (1) ha dimostrato che ogni ovale in un piano proiettivo finito su di un corpo di caratteristica $p \neq 2$ è una conica.

In questa Nota si dà una nuova semplice dimostrazione del suddetto teorema e di qualche altro risultato noto nello stesso ordine d'idee.

1. Siano c_i ($i, j = 1, \dots, q-1$) i $q-1$ elementi distinti non nulli di un corpo finito γ di ordine q . Se c_j è un prefissato elemento di γ , i $q-2$ elementi del tipo $c_i - c_j$, con $i \neq j$, sono evidentemente non nulli, distinti tra loro e diversi dall'elemento $-c_j$. Poiché, com'è ben noto (2), il prodotto dei $q-1$ elementi non nulli di γ è uguale a -1 , si ha

$$(1) \quad c_j \prod_{\substack{i=1 \\ (i+j)}}^{q-1} (c_i - c_j) = 1$$

il prodotto essendo esteso ai $q-2$ indici $i = 1, \dots, q-1$ diversi dallo j prefissato.

Sia $S_{2,q}$ un piano proiettivo su γ e \mathcal{C} un'ovale, cioè un insieme di $q+1$ punti di $S_{2,q}$ tre dei quali mai collineari.

Com'è noto, chiamasi tangente in un punto P di \mathcal{C} l'unica retta di $S_{2,q}$ per P non avente altri punti in comune con \mathcal{C} .

Si assumano due qualunque punti di \mathcal{C} come punti fondamentali $A_1(1, 0, 0)$, $A_2(0, 1, 0)$ di un riferimento proiettivo in $S_{2,q}$, relativo al sistema di coordinate (x^1, x^2, x^3) , e come punto $A_3(0, 0, 1)$ l'intersezione delle due tangenti in A_1 e A_2 a \mathcal{C} .

Poiché nessun altro punto di \mathcal{C} è collineare con A_1 e A_2 e non appartiene alle loro tangenti, si possono indicare con $(y_\alpha^1, y_\alpha^2, 1)$ ($\alpha, \beta = 1, \dots, q-1$) le coordinate dei $q-1$ punti P_α di \mathcal{C} , diversi da A_1 e A_2 , essendo gli y_α^1 (e così gli y_α^2) $q-1$ elementi non nulli e distinti di γ .

La tangente τ_α nel generico punto P_α ha un'equazione del tipo

$$x^2 - y_\alpha^2 x^3 = t_\alpha (x^1 - y_\alpha^1 x^3),$$

ove t_α , per definizione di tangente, è l'elemento non nullo di γ diverso da $\frac{y_\beta^2 - y_\alpha^2}{y_\beta^1 - y_\alpha^1}$ per ogni β diverso da α .

(*) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) B. SEGRE, *Sulle ovali dei piani lineari finiti*, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (8) 17, 141-142 (1954); B. SEGRE, *Ovals in a finite projective plane*, « Canadian Journal of Math. », 7, 414-416 (1955).

(2) B. SEGRE, *Lezioni di geometria moderna*, vol. 1, Zanichelli, 1948, p. 49.

Si osservi inoltre che, per ogni prefissato α , i $q-2$ elementi di γ del tipo $\frac{y_\beta^2 - y_\alpha^2}{y_\beta^1 - y_\alpha^1}$, con $\beta \neq \alpha$, sono non nulli e distinti, poiché tre punti qualunque di C non sono collineari. Deve pertanto aversi

$$(2) \quad t_\alpha \prod_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^{q-1} \frac{y_\beta^2 - y_\alpha^2}{y_\beta^1 - y_\alpha^1} = -1,$$

il prodotto essendo esteso ai $q-2$ indici $\beta = 1, \dots, q-1$ diversi dal prefissato α ; ma, per la (1), è

$$y_\alpha^2 \prod_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^{q-1} (y_\beta^2 - y_\alpha^2) = 1 \quad , \quad y_\alpha^1 \prod_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^{q-1} (y_\beta^1 - y_\alpha^1) = 1,$$

e quindi

$$(3) \quad \frac{y_\alpha^2}{y_\alpha^1} \prod_{\substack{\beta=1 \\ (\beta \neq \alpha)}}^{q-1} \frac{y_\beta^2 - y_\alpha^2}{y_\beta^1 - y_\alpha^1} = 1.$$

Dalle (2), (3) si trae allora

$$(4) \quad t_\alpha = - \frac{y_\alpha^2}{y_\alpha^1},$$

sicché:

I) *La tangente in un punto P_α di un'ovale \mathcal{C} sega la retta congiungente due punti A_1, A_2 ($\neq P_\alpha$) della stessa ovale nel quarto armonico, dopo A_1, A_2 , del punto della retta $A_1 A_2$ collineare con P_α e con l'intersezione delle tangenti a \mathcal{C} in A_1 ed A_2 .*

Se γ ha caratteristica $p=2$, per la (4) è $t_\alpha = y_\alpha^2/y_\alpha^1$, onde la tangente in P_α passa per A_3 . Si ha allora la nota ⁽³⁾ proposizione.

II) *Le tangenti ad un'ovale in un $S_{2,q}$ su un corpo finito di caratteristica 2 concorrono in uno stesso punto, detto nucleo.*

Se invece γ ha caratteristica $p \neq 2$, sia $P_\beta(y_\beta^1, y_\beta^2, 1)$ un punto di \mathcal{C} diverso da P_β, A_1 e A_2 ; la relativa tangente τ_β ha un'equazione del tipo

$$x^2 - y_\beta^2 x^3 = t_\beta (x^1 - y_\beta^1 x^3)$$

con $t_\beta = -y_\beta^2/y_\beta^1$. Per la proposizione I, detta $Q\left(0, \frac{y_\alpha^1 y_\beta^2 - y_\beta^1 y_\alpha^2}{y_\alpha^1 - y_\beta^1}, 1\right)$ l'intersezione della $A_2 A_3$, tangente in A_2 a \mathcal{C} , con la retta $P_\alpha P_\beta$, e detto R il punto della $P_\alpha P_\beta$ collineare con A_2 e con l'intersezione di τ_α e τ_β , si ha $(P_\alpha P_\beta QR) = -1$. Se è $Q = A_3$, e quindi $t_\alpha = t_\beta$, è subito visto che P_β

(3) B. SEGRE, *Sui k -archi nei piani finiti di caratteristica due*, « Revue de Math. pures et appl. », Académie de la Rep. Pop. Roumaine, T. II, p. 29 (1957).

appartiene alla conica irriducibile, C , tangente in A_1, A_2 e P_α rispettivamente alle tangenti nei suddetti punti all'ovale \mathcal{C} . Allora, se è $q = 3$, ciò basta per concludere che l'ovale \mathcal{C} è la conica C . Se invece $q > 3$, e P_β non è collineare con P_α ed A_3 , dette $T_\alpha(0, 2y_\alpha^2, 1)$, $T_\beta(0, 2y_\beta^2, 1)$ rispettivamente le intersezioni di τ_α e τ_β con A_2A_3 , dall'ovvia condizione $(T_\alpha T_\beta QA_2) = -1$ segue, dopo brevi calcoli, la relazione

$$y_\beta^1 y_\beta^2 = y_\alpha^1 y_\alpha^2$$

che esprime ancora l'appartenenza del punto P_β alla conica C .

Si può quindi concludere con la nota ⁽¹⁾ proposizione:

III) *Ogni ovale di un $S_{2,q}$ su di un corpo finito di caratteristica $p \neq 2$ è una conica irriducibile.*

Geometria. — *Sopra una caratterizzazione della sfera.* Nota di GIACOMO SABAN, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

Sono state recentemente pubblicate diverse Note, relative a caratterizzazioni della sfera mediante integrali estesi a curve chiuse ⁽¹⁾, essendo gli integrandi particolari funzioni della flessione e della torsione delle curve stesse.

In questa breve Nota, utilizzando una formula dovuta a Şemin ⁽²⁾ ed un procedimento suggerito da un'osservazione del Signorini ⁽³⁾, si dimostra il seguente teorema:

Siano ρ_n , ρ_g e τ_g rispettivamente la curvatura normale, la curvatura geodetica e la torsione geodetica di una curva appartenente ad una superficie reale Σ : se per ogni curva chiusa \mathcal{L} tracciata sopra Σ

$$\oint_{\mathcal{L}} \left(\frac{d\rho_n}{ds} + \rho_g \tau_g \right) ds = 0,$$

s essendo la lunghezza d'arco di \mathcal{L} , allora — e soltanto allora — la superficie Σ si riduce ad una porzione di sfera (o di piano).

1. Darboux ⁽⁴⁾ ha per primo considerato le curve tracciate su una superficie e tali che la sfera osculatrice in ciascun punto della curva abbia in quel punto il piano tangente coincidente con quello della superficie stessa: a queste curve venne dato in seguito il nome di linee di Darboux.

Dalla definizione segue che il centro C della sfera osculatrice nel punto P ad una linea di Darboux δ tracciata sopra una superficie Σ giace sulla normale N di Σ in P.

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) W. SCHERRER, *Eine Kennzeichnung der Kugel*, «Vierteljahrsschrift der naturforsch. Ges. Zürich», 85, Beiblatt 32, pp. 40-46 (1940); H. GEPPERT, *Sopra una caratterizzazione della sfera*, «Annali di Mat.» (4), 20, pp. 59-66 (1941); A. SIGNORINI, *Sopra una caratterizzazione della sfera*, «Annali di Mat.» (4), 20, pp. 211-212 (1941); B. SEGRE, *Una nuova caratterizzazione della sfera*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sci. Fis. Mat. e Nat., 8, III, pp. 420-422 (1947); D. GALLARATI, *Alcune osservazioni sulle curve sferiche ed una nuova caratterizzazione della sfera*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sci. Fis. Mat. e Nat., 8, XIII, pp. 238-241 (1952); P. SCHERK, *Intorno alle curve sferiche*, «Boll. Un. Mat. It.» (3), 9, pp. 38-40 (1954); G. SABAN, *Nuove caratterizzazioni della sfera*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sci. Fis. Mat. e Nat., 8, XXV, pp. 457-464 (1958).

(2) F. ŞEMIN, *On Darboux lines*, «Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul» (A), XVII, pp. 351-383 (1952).

(3) Loc. cit. in ⁽¹⁾.

(4) G. DARBOUX, *Des courbes tracées sur une surface et dont la sphère osculatrice est tangente en chaque point à la surface*, «Compte-Rendus», 73, pp. 732-736 (1871).

Si osservi che la sfera osculatrice di una curva piana coincide col piano che contiene la curva stessa, ed il suo centro è il punto improprio individuato dalla direzione normale al piano della curva. Le rette e le circonferenze fanno però eccezione; per ambedue queste categorie di curve la sfera osculatrice è indeterminata: per una retta ciascun piano del fascio avente tale retta per asse e per una circonferenza ciascuna sfera del fascio passante per questa può essere utilizzato quale sfera osculatrice.

La sfera osculatrice di una curva sferica è invece la sfera stessa alla quale la curva appartiene, con la sola eccezione delle circonferenze, considerate come curve sferiche, per le quali sussiste l'indeterminazione cui si è accennato sopra.

Si ha quindi che ciascuna retta e ciascuna circonferenza tracciata su una superficie ne è una linea di Darboux, e si ha altresì che *ogni curva piana o sferica è una linea di Darboux rispettivamente del piano o della sfera sulla quale è tracciata.*

È parimenti noto che il raggio vettore del centro della sfera osculatrice è dato da

$$\mathbf{c} = \mathbf{x}(s) + R(s) \mathbf{n}(s) + R'(s) T(s) \mathbf{b}(s) = \mathbf{c}(s)$$

ove \mathbf{x} è il raggio vettore del punto P che traccia la curva, s ne è la lunghezza d'arco; \mathbf{t} , \mathbf{n} , \mathbf{b} i versori del triedro di Frénet ed R e T rispettivamente il raggio di flessione ed il raggio di torsione nel punto P, mentre infine l'apice indica la derivazione rispetto ad s . Ora, essendo

$$\mathbf{x}' = \mathbf{t} \quad , \quad \mathbf{x}'' = \frac{1}{R} \mathbf{n} \quad , \quad \mathbf{x}''' = -\frac{1}{R^2} \mathbf{t} + \left(\frac{1}{R}\right)' \mathbf{n} + \frac{1}{R} \frac{1}{T} \mathbf{b} \quad ,$$

si verifica immediatamente che

$$(\mathbf{c} - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{x}' = 0 \quad , \quad (\mathbf{c} - \mathbf{x}) \cdot \mathbf{x}''' = 0;$$

per cui la condizione affinché la curva considerata, tracciata sopra una superficie Σ , ne sia una linea di Darboux, si ottiene ponendo

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{x}''' = 0 \quad ,$$

ove \mathbf{N} è il versore della normale a Σ in P. Si mostra però che l'equazione differenziale delle linee di Darboux che si trae da questa condizione è del *secondo* ordine e quindi, dati su una superficie due punti sufficientemente vicini, si può sempre determinare una linea di Darboux della superficie che passi per essi.

Si consideri ora il triedro geodetico della curva in P: questo è costituito dai versori \mathbf{t} , $\mathbf{T} = \mathbf{N} \wedge \mathbf{t}$, ed \mathbf{N} e valgono le formule di derivazione

$$\mathbf{t}' = \rho_g \mathbf{T} + \rho_n \mathbf{N} \quad , \quad \mathbf{T}' = -\rho_g \mathbf{t} + \tau_g \mathbf{N} \quad , \quad \mathbf{N}' = -\rho_n \mathbf{t} - \tau_g \mathbf{T} \quad ,$$

essendo ρ_n , ρ_g e τ_g rispettivamente la curvatura normale, la curvatura geodetica e la torsione geodetica in P della curva tracciata su Σ . Si ha

$$\mathbf{x}''' = -(\rho_g^2 + \rho_n^2) \mathbf{t} + (\rho_g' - \rho_n \tau_g) \mathbf{T} + (\rho_n' + \rho_g \tau_g) \mathbf{N}$$

ed è

$$\mathbf{x}''' \cdot \mathbf{N} = \rho'_n + \rho_g \tau_g = \mathfrak{D}.$$

Chiameremo \mathfrak{D} la *funzione di Darboux* lungo la curva: la condizione perché la curva considerata sia una linea di Darboux si esprime allora come

$$\mathfrak{D} = 0^{(5)}.$$

Da quanto abbiamo sinora osservato segue che *l'integrale*

$$\oint_{\mathfrak{L}} \mathfrak{D} ds$$

si annulla per ogni curva \mathfrak{L} chiusa tracciata sopra una sfera (od un piano).

2. Inversamente, *la sola superficie reale tale che per ogni curva chiusa \mathfrak{L} su di essa tracciata sia*

$$\mathfrak{D} = \oint_{\mathfrak{L}} \mathfrak{D} ds = 0$$

è la sfera (od il piano).

Si dimostra questa proprietà procedendo per assurdo, sulle orme della Nota del Signorini citata sopra. Supponiamo diffatti che \mathfrak{D} si annulli per ogni curva chiusa \mathfrak{L} senza che si annulli identicamente \mathfrak{D} . Si potrebbe allora tracciare sulle superficie un triangolo infinitesimo $PAB = \mathfrak{L}^*$, tale che due suoi lati, PA e PB , siano elementi di due linee di Darboux uscenti da P , ed invece AB sia un qualsiasi arco di curva, tale però che la funzione \mathfrak{D} si mantenga del medesimo segno su di esso. Una tale scelta è sempre possibile, in quanto se \mathfrak{D} si annulla cambiando di segno in un punto M dell'arco AB , si potrà sostituire a PAB il triangolo infinitesimo PAM , avendosi certamente una linea di Darboux che congiunga i punti P ed M . Allora, per quanto si è osservato,

$$\mathfrak{D} = \oint_{\mathfrak{L}^*} \mathfrak{D} ds$$

non potrà risultare nullo, essendo nullo l'apporto degli integrali curvilinei lungo gli archi di linee di Darboux mentre quello dell'integrale curvilineo esteso all'arco AB sarà sicuramente diverso da zero. Conseguentemente, l'ipotesi che \mathfrak{D} non si annulli identicamente conduce ad una contraddizione con quanto abbiamo inizialmente supposto: ciò implica quindi che

$$\mathfrak{D} = 0$$

per ogni curva chiusa \mathfrak{L} . Ogni curva di Σ è dunque una linea di Darboux, sicché, a norma di quanto si è detto al n. 1, Σ stessa si riduce necessariamente ad una sfera oppure ad un piano.

(5) Loc. cit. in ⁽²⁾.

Riunendo i risultati dei n. 1 e 2, risulta dimostrata la caratterizzazione annunciata nell'introduzione. Si osservi infine che nell'enunciato di questa l'indagine viene limitata alle superficie reali poiché l'estensione di ciò che precede a superficie immaginarie potrebbe presentare difficoltà, analogamente a quanto è stato rilevato dal Geppert⁽⁶⁾ nel caso della dimostrazione del Signorini.

3. Si osservi che per ogni curva chiusa \mathcal{L} di una porzione di superficie semplicemente connessa è

$$\oint_{\mathcal{L}} \mathfrak{D} ds = \oint_{\mathcal{L}} \left(\frac{d\rho_n}{ds} + \rho_g \tau_g \right) ds = \oint_{\mathcal{L}} d\rho_n + \oint_{\mathcal{L}} \rho_g \tau_g ds = \oint_{\mathcal{L}} \rho_g \tau_g ds$$

e quindi la caratterizzazione ottenuta si può ancora esprimere mediante l'integrale

$$\mathfrak{I}_0(\mathcal{L}) = \oint_{\mathcal{L}} \rho_g \tau_g ds.$$

Lo schema di dimostrazione usato in precedenza si può però applicare direttamente a quest'integrale. Difatti, se \mathcal{L} è una curva sferica o piana, è

$$\tau_g = 0$$

e quindi per ogni \mathcal{L} chiusa, sferica o piana, si ha

$$\mathfrak{I}_0(\mathcal{L}) = \oint_{\mathcal{L}} \rho_g \tau_g ds = 0.$$

Inversamente, se

$$\mathfrak{I}_0(\mathcal{L}) = \oint_{\mathcal{L}} \rho_g \tau_g ds = 0,$$

per ogni curva chiusa \mathcal{L} tracciata su una superficie Σ , questa è necessariamente una porzione di sfera o di piano. Difatti, l'essere

$$\mathfrak{I}_0(\mathcal{L}) = 0$$

per ogni curva chiusa \mathcal{L} di Σ implica

$$\rho_g \tau_g = 0.$$

Si supponga che ciò non sia e si consideri sulla superficie un triangolo curvilineo infinitesimo $ABC \equiv \mathcal{L}^*$ con AB e CA elementi di curve geodetiche ($\rho_g = 0$) uscenti da A : se il lato BC non è elemento di una curva geodetica o di una linea di curvatura lungo questo arco saranno $\rho_g \neq 0$ e $\tau_g \neq 0$. Allora

$$\mathfrak{I}_0(\mathcal{L}^*) = \oint_{ABC} \rho_g \tau_g ds = \oint_{BC} \rho_g \tau_g ds$$

(6) Cfr. appendice alla Nota del Signorini (loc. cit. in (1)).

e per una opportuna scelta di ABC si potrà ottenere che l'integrando non cambi di segno e che quindi sia $\mathfrak{J}_0(\mathfrak{L}^*) \neq 0$, contrariamente al supposto. Deve quindi essere

$$\rho_g \tau_g = 0$$

per ogni \mathfrak{L} chiusa su Σ e siccome è da escludersi che ogni curva chiusa di una superficie sia geodetica è

$$\tau_g = 0,$$

il che ci riporta al risultato enunciato sopra.

Geometria. — *Piani grafici algebrici reali, desarguesiani o meno*
 Nota di ANTONIO ANDREATTA, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

In relazione ad un quesito posto dalla Società Matematica di Amsterdam [6], prima B. Segre [5] e poi N. H. Kuiper [3] hanno fornito esempi di piani grafici algebrici reali non desarguesiani. La possibilità del caso non desarguesiano, accanto a quella del tutto ovvia del caso desarguesiano, suggerisce numerose questioni; e in questa Nota, dopo utili richiami, si espongono alcuni risultati che largamente utilizzano considerazioni occorse a B. Segre [5].

1. Introdotte nel consueto piano proiettivo reale π coordinate proiettive omogenee x, y, z , si consideri il piano Π della varietà complessa che ha π come parte reale. In Π , una curva Γ algebrica reale (cioè rappresentabile con una equazione a coefficienti reali) si dice *impura* o *pura* a seconda che possieda o meno punti (multipli) reali isolati; e, per gli attuali scopi, giova considerare come parte reale γ di Γ l'insieme dei punti di questa origine di rami reali, trascurando quindi, se Γ è impura, i punti reali isolati. Analogamente, come parte reale σ di un sistema Σ algebrico reale di Π si considererà in π l'insieme delle parti reali (sempre depurate dai punti isolati) delle sue curve reali non isolate ⁽¹⁾ e Σ si dirà *impuro* o *puro* secondoché possieda o meno curve (reali) isolate od impure. Un sistema σ dicesi poi *sistema grafico* [5] quando: (i) due qualunque punti distinti di π appartengono ad una e una sola curva di σ ; (ii) due qua-

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) Nell'iperspazio (reale) dei punti immagini delle curve di Π dello stesso ordine delle curve appartenenti a Σ , queste danno luogo ad una varietà algebrica reale la cui parte reale avrà una certa dimensione h . Orbene, si conviene di depurare tale parte reale dai punti che non abbiano in essa intorno h -dimensionale. Così, per $h = 1$ si prescinde dai punti isolati; per $h = 2$, dai punti isolati e dai punti delle curve isolate. Si noterà poi che, mentre Σ in Π individua σ in π , uno stesso sistema σ è parte reale di infiniti sistemi Σ ; se tuttavia la dimensione (reale) h di σ è minore della dimensione (complessa) k di Σ , il sistema σ è anche parte reale di un sistema (multiplo di Σ) ancora reale e di dimensione h , onde si potrà sempre supporre $h = k$. Esistono però ancora infiniti sistemi Σ aventi come parte reale un assegnato σ , ci si potrà intanto riferire a quelli (di curve) del *minimo ordine*. Nel caso di una curva singola, assegnata in π la parte reale γ (supposto esista anche prescindendo dai punti isolati) è individuata la curva Γ di Π dell'ordine minimo, ma non così negli altri casi. Trascurando i sistemi Σ sprovveduti di parte reale, dato in π il sistema σ ci si potrà riferire a quello, tra i sistemi Σ d'ordine minimo, che ha il *minimo indice*, cioè che ha come immagine iperspaziale la varietà del minimo ordine. Come ben si comprende, anziché dei sistemi Σ che hanno come parte reale σ , si potrebbe parlare delle rappresentazioni analitiche tra loro equivalenti nel campo reale (eventualmente praticando le convenzioni qui accolte), ma non altrettanto nel campo complesso.

lunque curve distinte di σ si intersecano in uno ed un solo punto di π . Ammessa la (ii), è lecito peraltro sostituire la (i) con la: (i') due punti di π appartengono sempre ad almeno una curva di σ .

Subito risulta che, se Σ ha come parte reale un sistema grafico σ , le curve di esso sono necessariamente di ordine dispari, e le curve reali hanno come parte reale un solo circuito dispari. E si può anche sempre supporre che Σ sia un sistema ∞^2 (2). È poi evidente che un sistema grafico σ determina in π un piano grafico (3) in cui sono « punti » i punti di π e « rette » le curve di σ ; si tratta anzi di un piano grafico irriducibile (perché è senz'altro soddisfatto il postulato di Fano: ogni retta contiene almeno tre punti). I piani grafici che si possono così costruire diconsi algebrici reali; e potranno essere desarguesiani o meno, estendendosi d'ora innanzi la distinzione agli stessi sistemi grafici di π .

2. Assunti ora due piani π e π' , ed introdotti i piani Π e Π' di cui i precedenti costituiscono le rispettive parti reali, sia Ω una corrispondenza algebrica reale (cioè rappresentabile con un sistema di equazioni algebriche a coefficienti reali nelle coordinate x, y, z e x', y', z' introdotte nei due piani), la quale subordini tra π e π' una corrispondenza biunivoca senza eccezioni (e continua), cioè un omeomorfismo algebrico ω (4).

Nelle condizioni precisate, Ω trasforma una curva Γ algebrica reale di Π in una curva Γ' algebrica reale di Π' , e l'omeomorfismo ω trasforma la parte reale γ della prima in quella γ' della seconda (5). Così Ω trasforma un sistema Σ di Π in un sistema Σ' di Π' , mentre ω trasforma la parte reale σ del primo in quella σ' del secondo, sicché – in ogni caso – se σ è un sistema grafico lo è pure σ' , e reciprocamente. Ma, di più, se un punto P di π e una curva γ di σ si appartengono, lo stesso avviene per il punto P' di π' e la curva γ' di σ' trasformati mediante l'omeomorfismo ω , e reciprocamente; sicché, se uno dei due sistemi è desarguesiano (ovvero non desarguesiano), tale è anche l'altro.

Applicando dunque un omeomorfismo algebrico, da un sistema grafico desarguesiano o meno assunto in π se ne ricava uno, in π' , risp. desarguesiano o meno; onde si dispone di un agile strumento per costruire piani grafici algebrici reali, desarguesiani o meno, a partire dagli esempi più semplici.

(2) In virtù delle considerazioni svolte in (1).

(3) Per ciò si rimanda al trattato [4], specialmente Parte II, § 15.

(4) Anche qui giova avvertire che un omeomorfismo ω può pensarsi subordinato a più corrispondenze Ω . Gli indici di Ω devono essere necessariamente dispari [1].

(5) Per questa affermazione (e per la successiva) sono essenziali le convenzioni sui punti isolati (e sulle curve isolate). Un punto reale di Γ dà luogo ad un punto reale di Γ' (e ad eventuali coppie di punti immaginario-coniugati, il che anzi se Ω non è unirazionale sempre avviene), però un punto reale di Γ' può anche provenire da nessun punto reale di Γ , ma soltanto da coppie di punti immaginario-coniugati (e ciò anche se Ω è cremoniana, come ha messo in evidenza B. SEGRE [5]), in tal caso il punto non è origine di rami reali di Γ' onde non interviene nella parte reale γ' come qui si intende (num. 1).

Nel caso desarguesiano, si potrà partire dal sistema delle rette; ma si può dimostrare inoltre che: *Ogni sistema grafico desarguesiano di π si può ottenere dal sistema delle rette di π' mediante un omeomorfismo algebrico tra i due piani.*

Invero, il piano grafico determinato da un sistema grafico σ desarguesiano è un piano grafico (irriducibile) desarguesiano e perciò lineare, ed è quindi possibile rappresentare i punti di π con coordinate omogenee appartenenti ad un conveniente corpo Λ , in modo che le curve di σ siano luoghi rappresentati da equazioni lineari. Ciò equivale ad affermare che deve essere possibile riferire biunivocamente senza eccezioni i punti di π ai punti di un piano proiettivo π' sul corpo Λ , in modo che alle curve di σ in π corrispondano le rette di π' . Ma, tenendo presente il carattere algebrico delle costruzioni mediante le quali si definisce la corrispondenza tra π e π' , si trae che Λ è isomorfo al campo reale e può pertanto identificarsi con questo, e che la corrispondenza posta tra i due piani proiettivi reali è algebrica e biunivoca senza eccezioni, cioè, come volevasi, è un omeomorfismo algebrico.

Ogni sistema grafico desarguesiano di π si può quindi ottenere dal sistema

$$(1) \quad ux' + vy' + wz' = 0$$

delle rette di π' mediante un omeomorfismo algebrico ω , e si potrà quindi rappresentare con un'equazione del tipo:

$$(2) \quad f(x, y, z; u, v, w) = 0,$$

che appunto si ottiene eliminando x', y', z' tra la (1) e le equazioni (in $x, y, z; x', y', z'$) che rappresentano ω . Nella (2), i parametri u, v, w avranno anzi, in campo reale, significato di coordinate di «retta». Si noterà peraltro che un'equazione del tipo (2) non caratterizza fra i sistemi grafici quelli desarguesiani, come già avverte l'esempio di Segre [5].

Come conseguenza della proposizione sopra dimostrata si ha che: *assunti in π e π' risp. due sistemi grafici σ e σ' , entrambi desarguesiani, esiste sempre un omeomorfismo algebrico tra i due piani che muta σ in σ' .* Tale è invero l'omeomorfismo $\omega \cdot \omega'^{-1}$, ove ω (risp. ω') sia un omeomorfismo algebrico che muta σ (risp. σ') nel sistema delle rette di un medesimo piano proiettivo reale.

3. Ci si può ora chiedere se i caratteri cremoniani di un sistema Σ algebrico ∞^2 reale di curve algebriche di Π vincolino in qualche modo la possibilità che la parte reale di Σ sia in π un sistema grafico σ , desarguesiano o meno. Con riferimento al genere p della curva generica del sistema Σ e al genere q del sistema ∞^1 delle curve di esso uscenti da un generico punto del piano, ossia, come diremo, al primo e risp. al secondo genere di Σ , la risposta è negativa. Si può invero stabilire la seguente proposizione: *Esistono sistemi grafici σ , tanto desarguesiani quanto non desarguesiani, che sono parti reali di sistemi Σ aventi come primo e secondo genere due interi $p \geq 0$ e $q \geq 0$ comunque prefissati.*

Si può intanto ricordare che V. E. Galafassi [2] ha dimostrato, con altri scopi, una proprietà che, con l'attuale linguaggio, si esprime dicendo che

se la jacobiana di una rete reale di curve piane algebriche è priva di punti reali, la parte reale della rete è un sistema grafico. Si tratta anzi di un sistema grafico puro e certamente desarguesiano in quanto deducibile da quello delle rette di un piano proiettivo reale mediante un omeomorfismo algebrico (unirazionale). Gli esempi forniti in [2] già assicurano che esistono reti siffatte con primo genere p comunque elevato; ma con calcoli elementari si accerta che è pure priva di punti reali la jacobiana della rete:

$$(3) \quad ux A^n + vy B^n + wz (A^n + h B^n) = 0, \\ \text{con } A \equiv 2x^2 + y^2 + z^2, \quad B \equiv x^2 + 2y^2 + z^2$$

ove h è una costante reale positiva fissa, u, v, w sono i parametri della rete, ed n sia un intero non negativo qualunque.

Le curve della rete sono d'ordine $2n + 1$, e la generica ammette punto n -plo in ciascuna delle intersezioni (distinte, a coppie immaginario-coniugate) delle coniche $A = 0$ e $B = 0$. Il primo genere del sistema (3) vale dunque $p = n$ e pertanto può assegnarsi a piacere.

Il sistema (3) deducesi da quello delle rette (1) di π' mediante l'omeomorfismo unirazionale $x' : y' : z' = x A^n : y B^n : z (A^n + h B^n)$. Operando dualmente sulle coordinate di retta di π' (che ora indicheremo con u', v', w') con l'omeomorfismo $u' : v' : w' = u C^m : v D^m : w (C^m + k D^m)$, ove $C \equiv 2u^2 + v^2 + w^2$ e $D \equiv u^2 + 2v^2 + w^2$, k è una costante reale positiva assegnata, ed m è un intero non negativo comunque prefissato, si giunge al sistema:

$$u C^m \cdot x A^n + v D^m \cdot y B^n + w (C^m + k D^m) \cdot z (A^n + h B^n) = 0$$

ancora di primo genere $p = n$ e, per considerazioni duali, di secondo genere $q = m$. Siccome n ed m sono interi non negativi assegnabili ad arbitrio, la proposizione enunciata risulta dimostrata per il caso desarguesiano.

Anche al caso non desarguesiano si può provvedere generalizzando esempi noti.

Partendo da quello di B. Segre [5], si introduca il sistema:

$$(4) \quad (u^2 + v^2 + w^2)^m (ux + vy + wz) (x^2 + y^2 + z^2)^n + \lambda w (u^2 + v^2)^m \cdot z (x^2 + y^2)^n = 0,$$

ove $n \geq 1$ ed $m \geq 1$ siano interi del resto qualunque, e λ sia una costante non nulla. Il sistema ha primo genere $p = n$ ⁽⁶⁾; fruendo quindi della simmetria che presenta la (4) nelle due serie di variabili, si trova come secondo genere $q = m$.

Se ora si suppone che sia $\lambda \neq 0$ reale con $|\lambda|$ sufficientemente piccolo si trova che la (4) fornisce, in campo reale, un sistema grafico⁽⁷⁾.

(6) Sulla generica curva (4) il fascio $x^2 + y^2 + \alpha z^2 = 0$ segna una g_2^1 con $2n + 2$ punti doppi, onde la curva è iperellittica e di genere $p = n$.

(7) Basta imitare il procedimento di B. SEGRE [5], num. 3. Si vede intanto che la condizione (i') è senz'altro soddisfatta perché la (4) è di grado dispari nelle u, v, w onde basterà occuparsi della (ii). Perciò, nello spazio proiettivo reale $S^*(X, Y, Z, T)$, si consideri la superficie R algebrica reale irriducibile:

$$Z(X^2 + Y^2)^n - T(X^2 + Y^2 + Z^2)^n = 0,$$

Con un ulteriore passo si accerta che il sistema (4) definisce un piano grafico algebrico reale non desarguesiano ⁽⁸⁾.

d'ordine $2n + 1$, con punto $2n$ -plo in o^* ($0, 0, 0, 1$). La R è una superficie razionale ed ha come parte reale (prescindendo da o^*) un'unica falda Θ di tipo « piano proiettivo » riferita in modo biunivoco senza eccezioni e birazionale (quindi topologico) al piano π , ($T = 0$), mediante le rette uscenti da o^* , ossia analiticamente con le:

$$X : Y : Z : T = x(x^2 + y^2 + z^2)^n : y(x^2 + y^2 + z^2)^n : z(x^2 + y^2 + z^2)^n : z(x^2 + y^2)^n,$$

ove x, y, z siano coordinate proiettive (con riferimento reale) entro la stella di centro o^* , ossia, se si vuole, nel piano π . Le rette uscenti da o^* sono tutte unisecanti Θ , onde, per ragioni di continuità, lo saranno pure le rette prossime a quelle; esiste cioè un numero reale $\rho_0 > 0$ tale che, nello spazio euclideo $S(X/T, Y/T, Z/T)$, ogni retta che da o^* abbia distanza $\rho < \rho_0$ taglia Θ in un sol punto. Il sistema (4) è quello delle immagini su π delle sezioni di R coi piani:

$$aX + bY + cZ + dT = 0,$$

ove sia:

$$a : b : c : d = u(u^2 + v^2 + w^2)^m : v(u^2 + v^2 + w^2)^m : w(u^2 + v^2 + w^2)^m : \lambda w(u^2 + v^2)^m;$$

per accertare la (ii), basterà far vedere che in S^* ogni retta intersezione di due piani $aX + bY + cZ + dT = 0$, $a'X + b'Y + c'Z + d'T = 0$ distinti di tale sistema taglia Θ in un sol punto. Detti $u, v, w; u', v', w'$ i parametri omogenei dei piani di cui dianzi, sono intanto lecite, in campo reale, le normalizzazioni:

$$(I) \quad u^2 + v^2 + w^2 = 1, \quad u'^2 + v'^2 + w'^2 = 1, \quad uu' + vv' + ww' \equiv s \geq 0.$$

Ciò porta a rappresentare i due piani (in S , onde può assumersi $T = 1$) con le:

$$(II) \quad uX + vY + wZ + d = 0, \quad u'X + v'Y + w'Z + d' = 0,$$

ove:

$$(III) \quad d = \lambda w(1 - w^2)^m, \quad d' = \lambda w'(1 - w'^2)^m;$$

e siccome, per le (I), risulta $|w| \leq 1, |w'| \leq 1$, si ha:

$$(IV) \quad |d| \leq |\lambda|, \quad |d'| \leq |\lambda|.$$

Dalle (III) si ottiene:

$$d - d' = \lambda \{ w(1 - w^2)^m - w'(1 - w'^2)^m \} = \lambda (w - w') \cdot H(w, w'),$$

tenendo presente che, quale fattore di λ , nell'espressione che fornisce $d - d'$ compare un polinomio divisibile per $w - w'$. Il polinomio H quoziente, nel dominio $|w| \leq 1, |w'| \leq 1$, sarà limitato superiormente; pertanto:

$$|d - d'| \leq H^* |\lambda| |w - w'|,$$

ove H^* è un numero fisso positivo. In virtù delle (I) si ha $(u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2 = 2(1 - s)$, onde $s < 1$, anzi $0 \leq s < 1$, sicché consegue la disuguaglianza:

$$\frac{(d - d')^2}{1 - s} \leq 2 H^{*2} \lambda^2 \frac{(w - w')^2}{(u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2} \leq 2 H^{*2} \lambda^2.$$

La distanza ρ di o^* dalla retta intersezione dei due piani di S , dianzi considerati, si calcola elementarmente e si ottiene:

$$(1 - s^2) \rho^2 = (d - d')^2 + 2(1 - s) dd',$$

onde:

$$\rho^2 = \frac{1}{1 + s} \left\{ \frac{(d - d')^2}{1 - s} + 2 dd' \right\} \leq 2 (H^{*2} + 1) \lambda^2.$$

Pertanto, come volevasi, ρ è infinitesimo con λ .

(8) Ancora basta imitare un procedimento utilizzato in [5], num. 4. Se $|\lambda|$ è sufficientemente piccolo, cioè se $|\lambda| < \lambda^*$ con λ^* numero positivo assegnato, il sistema (4) è grafico.

Dopo di ciò, rimane ancora da accertare la possibilità del caso non desarguesiano quando almeno uno dei generi sia nullo. Per generi entrambi nulli, provvede l'esempio di N. H. Kuiper [3], il quale, con le notazioni qui adottate, risponde al sistema:

$$(5) \quad (u^2 + v^2)(ux + vy + wz)(y^2 + z^2) + \lambda u^2 v y^2 z = 0$$

e, per $\lambda \neq 0$ reale con $|\lambda|$ sufficientemente piccolo, fornisce un sistema grafico non desarguesiano ⁽⁹⁾. Si tratta di un sistema di cubiche razionali, onde $p = 0$; risulta poi anche $q = 0$, per considerazioni duali.

L'esempio si generalizza, ad esempio, introducendo il sistema:

$$(6) \quad (u^2 + v^2 + w^2)^n (ux + vy + wz)(y^2 + z^2) + \lambda u (v^2 + w^2)^n y^2 z = 0$$

il quale ancora, se $n \geq 1$ e $\lambda \neq 0$ reale con $|\lambda|$ sufficientemente piccolo, fornisce un sistema grafico non desarguesiano ⁽¹⁰⁾. Il primo genere è $p = 0$ mentre il secondo genere risulta subito $q = n$. Infine, scambiando le due serie di variabili nella (6), si ottiene un sistema grafico non desarguesiano con $p = n$ e $q = 0$. Dopo di che, la proposizione enunciata all'inizio di questo num. 3 è completamente dimostrata.

Esso per $\lambda = 0$ è desarguesiano, ma non lo è per ogni λ con $|\lambda| < \lambda^*$. Invero, pensando λ variabile, ed espresse le coordinate di un « punto » e di una « retta » come opportune serie di potenze convergenti (a coefficienti reali) di λ :

$$x = x_0 + x_1 \lambda + \dots, \quad y = y_0 + y_1 \lambda + \dots, \quad z = z_0 + z_1 \lambda + \dots$$

$$u = u_0 + u_1 \lambda + \dots, \quad v = v_0 + v_1 \lambda + \dots, \quad w = w_0 + w_1 \lambda + \dots,$$

la condizione (4) di appartenenza, identicamente soddisfatta al variare di λ , dà luogo ad una infinità numerabile di equazioni tra i coefficienti di tali serie. La prima è

$$u_0 x_0 + v_0 y_0 + w_0 z_0 = 0;$$

dopo di ciò, la seconda risulta:

$$\begin{aligned} (u_0^2 + v_0^2 + w_0^2)^m (u_0 x_1 + v_0 y_1 + w_0 z_1 + u_1 x_0 + v_1 y_0 + w_1 z_0) (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)^n + \\ + \lambda w_0 (u_0^2 + v_0^2)^m z_0 (x_0^2 + y_0^2)^n = 0. \end{aligned}$$

Orbene, considerati i « punti » $A(1, 0, 0)$, $B(0, 1, 0)$, $C(0, 0, 1)$ e $K(2, 1, 1)$, s'introducono successivamente i « punti » e le « rette » definiti come segue: $a = BC$, $b = CA$, $c = AB$; $a_0 = KA$, $b_0 = KB$, $c_0 = KC$; $A' = aa_0$, $B' = bb_0$, $C' = cc_0$; $a' = B'C'$, $b' = C'A'$, $c' = A'B'$; $A_0 = aa'$, $B_0 = bb'$, $C_0 = cc'$ ed infine $k = B_0 C_0$, elementi che, di regola, hanno coordinate funzioni di λ . Si constata che la retta k e il punto A_0 non si appartengono (al variare di λ) perché già non risulta soddisfatta la seconda relazione sopra indicata. Cade pertanto in difetto il teorema di Desargues sui triangoli omologici, onde il sistema (4), per un generico valore non nullo di λ con $|\lambda| < \lambda^*$, è non desarguesiano.

(9) La (5) è indeterminata per $u = v = 0$; ma, essendo $|u| \leq \sqrt{u^2 + v^2}$ e $|v| \leq \sqrt{u^2 + v^2}$, si riscontra che, per continuità, si deve allora assumere la curva $z(x^2 + y^2) = 0$, la cui parte reale riducesi a quella della retta $z = 0$. Il punto $y = z = 0$ è punto-base del sistema (5); ivi la curva generica presenta punto doppio isolato. Si tratta dunque di un sistema impuro.

(10) Basta ripetere le considerazioni richiamate in (7), a partire dalla superficie razionale reale $Y^2 Z - T(Y^2 + Z^2) = 0$ di S^* , con gli adattamenti del caso; quindi utilizzare sviluppi analoghi a quelli occorsi in (8), ad esempio partendo proprio dai punti con le coordinate là indicate.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] V. E. GALAFASSI, *Omeomorfismi algebrici fra iperspazi reali*, « Ist. Lombardo », Cl. Sci. Mat. Nat. (3), 84, 130-138 (1951).
- [2] V. E. GALAFASSI, *Reti reali di curve piane algebriche a jacobiana priva di punti reali*, ibidem, 90, 378-382 (1956).
- [3] N. H. KUIPER, *A real analytic non-desarguesian plane*, « Nieuw Arch. Wisk. » (3), 5, 19-24 (1957).
- [4] B. SEGRE, *Lezioni di geometria moderna*, vol. I, Zanichelli, Bologna 1948.
- [5] B. SEGRE, *Plans graphiques algébriques réels non desarguésiens et correspondances crémoniennes topologiques*, « Rev. Math. Pures Appl. », I, 35-50 (1956).
- [6] WISKUNDIG GENOOTSCHAP TE AMSTERDAM, *Programma van Jaarlijkse Prijsvragen*, « Nieuw Arch. Wisk. » (3), 3, 51 (1955).

Magneto-idrodinamica. — *Sulla instabilità magneto gravitazionale di un mezzo compressibile non uniforme con rotazione anche non uniforme.* Nota di ANDRZEJ G. PACHOLCZYK^(*), presentata^(**) dal Corrisp. C. AGOSTINELLI.

L'effetto stabilizzatore del campo magnetico della galassia sul processo di formazione dei bracci spirali da parte della instabilità magneto gravitazionale della galassia primaria è stato studiato da Pacholczyk e Stodółkiewicz^{(1), (2)}. Studiando l'instabilità gravitazionale del mezzo rotante non uniformemente e avente una simmetria assiale nella quale esiste il campo magnetico trasversale, gli Autori avevano ottenuto in approssimazione locale la condizione di instabilità indicante un alto effetto stabilizzatore del campo magnetico. Questa condizione d'instabilità applicata ad una protogalassia uniforme dà il limite superiore della intensità del campo magnetico della galassia. Se l'intensità del campo magnetico è più grande del valore critico risultante dalla condizione di instabilità, i bracci spirali di dimensioni date non possono essere formati da questo meccanismo di instabilità. Per le dimensioni osservate dei bracci spirali dell'ordine di 1 kpc e per le densità del gas della protogalassia in vicinanza del Sole dell'ordine di $4,2 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, questo limite superiore del campo magnetico della galassia è uguale a $1,0 \cdot 10^{-5}$ gauss.

La presente Nota contiene una generalizzazione del problema studiato da Pacholczyk e Stodółkiewicz per un caso di modello non uniforme della protogalassia partecipante ad una rotazione non uniforme.

Considerando il problema dell'instabilità del mezzo isotermaie rotante con la simmetria assiale, si parte dalle seguenti equazioni scritte in approssimazione idromagnetica per un mezzo non viscoso, infinitamente conduttore:

$$(1) \quad \rho' \vec{v}' + \rho' (\vec{v}' \text{ grad}) \vec{v}' = -V_s^2 \text{ grad } \rho' - (4\pi)^{-1} \vec{H}' \wedge \text{rot } \vec{H}' + \rho' \vec{F}_e + \\ + \rho' \vec{F}_o + \rho' \text{ grad } (\psi' + \Phi'),$$

$$(2) \quad \vec{H}' = \text{rot } \vec{v}' \wedge \vec{H}',$$

$$(3) \quad \text{div } \vec{H}' = 0,$$

(*) Università di Varsavia, Osservatorio Astronomico; Accademia Polacca delle Scienze, Istituto di Astronomia; e Università di Torino, Istituto di Matematica.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) A. G. PACHOLCZYK, J. S. STODÓŁKIEWICZ, « Bull. Acad. Pol. Sc. », Ser. Sc. Mat. Astr. et Phys., 7, 503 (1959).

(2) A. G. PACHOLCZYK, J. S. STODÓŁKIEWICZ, « Acta Astronomica », 10 (1960).

$$(4) \quad \dot{\rho}' + \operatorname{div} \rho' \vec{v}' = 0,$$

$$(5) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi' + 4 \pi G \rho' = 0,$$

$$(6) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi' + 4 \pi G \rho' = 0.$$

Nelle equazioni qui sopra \vec{F}_c denota l'accelerazione di Coriolis, \vec{F}_o l'accelerazione centrifuga, Φ è il potenziale gravitazionale causato dalla densità della massa del componente, il quale non è influenzato dalla perturbazione (densità delle stelle). Le altre notazioni sono usuali (vedi per esempio (2)).

Si considerano piccole perturbazioni subite dal mezzo. Se \vec{v} , \vec{H} , ρ , ψ sono i valori di equilibrio, e \vec{u} , \vec{h} , $\delta\rho$, $\delta\psi$ significano le piccole fluttuazioni dovute alla perturbazione considerata, possiamo scrivere il sistema di equazioni linearizzate per i valori perturbati

$$(7) \quad \begin{aligned} \dot{\rho} \vec{u} = & -V_s^2 \operatorname{grad} \delta\rho - (4\pi)^{-1} \vec{h} \wedge \operatorname{rot} \vec{H} - (4\pi)^{-1} \vec{H} \wedge \operatorname{rot} \vec{h} + \\ & + \rho \vec{F}_c + \delta\rho \vec{F}_o + \delta\rho \operatorname{grad} (\psi + \Phi) + \rho \operatorname{grad} \delta\psi, \end{aligned}$$

$$(8) \quad \dot{\vec{h}} = \operatorname{rot} (\vec{u} \wedge \vec{H}),$$

$$(9) \quad \operatorname{div} \vec{h} = 0,$$

$$(10) \quad \delta\dot{\rho} + \operatorname{div} \rho \vec{u} = 0,$$

$$(11) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \delta\psi + 4 \pi G \delta\rho = 0,$$

come pure i sistemi di equazioni per i valori stazionari nell'equilibrio relativo

$$(12) \quad 0 = -V_s^2 \operatorname{grad} \rho - (4\pi)^{-1} \vec{H} \wedge \operatorname{rot} \vec{H} + \rho \vec{F}_o + \rho \operatorname{grad} (\psi + \Phi),$$

$$(13) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi + 4 \pi G \rho = 0,$$

$$(14) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi + 4 \pi G \rho = 0.$$

Le equazioni (7)-(11) danno i valori \vec{u} , \vec{h} , $\delta\rho$, $\delta\psi$ originati dalla perturbazione considerata se i valori di equilibrio \vec{H} , ρ , ψ , Φ sono quelli definiti dalle (12)-(14).

Supponiamo, che il mezzo considerato abbia la simmetria assiale, allora tutti i valori di equilibrio sono indipendenti dalla coordinate φ nel sistema delle coordinate cilindriche. Supponiamo ancora che anche la perturbazione abbia la medesima simmetria, tutti i valori perturbati saranno indipendenti dalla stessa coordinata. Consideriamo il problema piano, ciò che implica la indipendenza di tutti i valori dalla coordinate z . Il campo magnetico è supposto trasversale (esiste solo la componente H_φ del campo magnetico). In questo caso l'equazione di equilibrio (13) si riduce ad una sola equazione

scalare che si può scrivere nel modo seguente

$$(15) \quad H_{\varphi} (r H_{\varphi})_{,r} = 4 \pi r \{ -V_s^2 \rho_{,r} + \rho F_{0,r} + \rho (\psi + \Phi)_{,r} \}.$$

La soluzione di questa equazione è (vedi (2))

$$(16) \quad H_{\varphi}^2(r) = 8 \pi r^{-2} \int_0^r [-V_s^2 \rho_{,r} + \rho F_{0,r} + \rho (\psi + \Phi)_{,r}] r^2 dr + D r^{-2},$$

dove D è una costante arbitraria. Ammettiamo ora che la forza gravitazionale sia bilanciata in ciascun punto dalla forza centrifuga

$$(17) \quad -\text{grad}(\psi + \Phi) = \rho \vec{F}_0.$$

Allora dalla equazione (16) segue che il campo magnetico è dato dalla formula

$$(18) \quad H_{\varphi} = r^{-2} \left\{ 8 \pi \overline{V_s^2} \right\} \int_0^r -r^2 \rho_{,r} dr + D r^{1/2},$$

Sotto l'ipotesi (17) l'equazione (7) si riduce a

$$b) \quad \dot{\rho} \vec{u} - \rho \vec{F}_c = -V_s^2 \text{grad} \rho = (4 \pi)^{-1} \vec{h} \wedge \text{rot} \vec{H} - (4 \pi)^{-1} \vec{H} \wedge \text{rot} \vec{h} + \rho \text{grad} \delta \psi.$$

Prendendo la divergenza della (19) e sostituendo la (11) otteniamo.

$$b) \quad \text{div}(\dot{\vec{u}} - \vec{F}_c) = \text{div} \{ (4 \pi)^{-1} \rho^{-1} (\text{rot} \vec{H} \wedge \vec{h} + \text{rot} \vec{h} \wedge \vec{H}) - V_s^2 \rho^{-1} \text{grad} \delta \rho \} - 4 \pi G \delta \rho.$$

Differenziando (20) rispetto al tempo otteniamo dopo la sostituzione di (8) e (10)

$$(21) \quad \text{div}(\ddot{\vec{u}} - \dot{\vec{F}}_c) = \text{div} \{ (4 \pi \rho)^{-1} [\text{rot} \vec{H} \wedge \text{rot}(\vec{u} \wedge \vec{H}) + \text{rot} \text{rot}(\vec{u} \wedge \vec{H}) \wedge \vec{H}] + \\ + V_s^2 \rho^{-1} \text{grad} \text{div}(\rho \vec{u}) \} + \text{div} 4 \pi G \rho \vec{u}.$$

Allora (vedi per confronto ⁽³⁾)

$$(22) \quad \ddot{\vec{u}} - \dot{\vec{F}}_c = (4 \pi \rho)^{-1} [\text{rot} \vec{H} \wedge \text{rot}(\vec{u} \wedge \vec{H}) + \text{rot} \text{rot}(\vec{u} \wedge \vec{H}) \wedge \vec{H}] + \\ + V_s^2 \rho^{-1} \text{grad} \text{div}(\rho \vec{u}) + 4 \pi G \rho \vec{u} + \text{rot} \vec{A},$$

dove \vec{A} è un certo vettore. Nell'ipotesi ammessa della simmetria assiale e della indipendenza di tutti i valori dalla coordinata z , nella equazione per la componente secondo r della (22), il termine $(\text{rot} \vec{A})_r$ si annulla. Così l'equazione per la componente u_r del vettore \vec{u} è

$$(23) \quad \ddot{u}_r - \dot{F}_{cr} = (4 \pi \rho)^{-1} \{ r^{-1} (r H_{\varphi})_{,r} (u_r H_{\varphi})_{,r} + r^{-1} H_{\varphi} [r (u_r H_{\varphi})_{,r}]_{,r} \} + \\ + V_s^2 \rho^{-1} \{ r^{-1} (r \rho u_r)_{,r} \}_{,r} + 4 \pi G \rho u_r.$$

(3) K. HAIN, R. LÜST, A. SCHLÜTER, *Terzo congresso internazionale sui fenomeni d'ionizzazione nei gas*, Milano, p. 458 (1957).

Il vettore della forza di Coriolis è

$$(24) \quad \vec{\rho F_c} = [2 \rho \Omega u_\varphi, \rho F u_r, 0],$$

dove Ω è la velocità angolare della rotazione, e

$$(25) \quad F = -(\Omega r)_{,r} - \Omega.$$

Le equazioni (8) e (9) permettono di porre $h_r = 0$, e così la seconda componente della equazione vettoriale (7) dà

$$(26) \quad \dot{u}_\varphi = u_r F,$$

che sostituito in (23) dà l'equazione per la perturbazione u_r nella forma

$$(27) \quad \ddot{u}_r - 2 \Omega F u_r = (4 \pi \rho)^{-1} \{ r^{-1} (r H_\varphi)_{,r} (u_r H_\varphi)_{,r} + H_\varphi r^{-1} [r (u_r H_\varphi)_{,r}]_{,r} \} + \\ + V_s^2 \rho^{-1} \{ r^{-1} (r \rho u_r)_{,r} \}_{,r} + 4 \pi G \rho u_r.$$

Il problema della instabilità locale del mezzo avente simmetria assiale e dotato di una rotazione non uniforme è stata studiata da Pacholczyk e Stodółkiewicz (loc. cit.) nel caso di densità uniforme. L'equazione (3 ; 59) in (2) può essere ottenuta dall'equazione (27) della presente Nota. La condizione di equilibrio (18) dà nel caso di densità uniforme

$$(28) \quad H_\varphi = C r^{-1},$$

dove C è una costante. Sostituendo la (28) nella (27) otteniamo

$$(29) \quad \ddot{u}_r = V_a^2 [r (u_r r^{-1})_{,r}]_{,r} + V_s^2 [r^{-1} (r u_r)_{,r}]_{,r} + 4 \pi G \rho u_r + 2 \Omega F u_r,$$

dove

$$(30) \quad V_a^2 = H_\varphi^2 (4 \pi \rho)^{-1}.$$

Supponendo

$$(31) \quad u_r = u_r^* \exp (i \sigma t),$$

e introducendo la nuova variabile $P(r)$ definita dalla

$$(32) \quad r \rho u_r^* = -i \sigma P(r),$$

otteniamo l'equazione

$$(33) \quad P_{,rr} (V_a^2 + V_s^2) - P_{,r} r^{-1} (3 V_a^2 + V_s^2) + P (\sigma^2 + 2 \Omega F + 4 \pi G \rho + 4 r^{-2} V_a^2) = 0$$

che è precisamente l'equazione (3 ; 59) nello studio citato di Pacholczyk e Stodółkiewicz. Questi Autori avevano ottenuto dalla (33) la seguente condizione di instabilità, valida localmente ad una certa distanza dal centro del sistema

$$(34) \quad \text{sign} \{ -4 l^2 (V_a^2 + V_s^2)^2 - r_0^{-2} [3 V_a^2 + V_s^2]^2 + 4 (V_a^2 + V_s^2) [2 \Omega F + \\ + 4 \pi G \rho + 4 V_a^2 r_0^{-2}] \} = -1,$$

che per ragioni caretterizzate da

$$(35) \quad r_0 \gg \lambda / 2 \pi,$$

causa l'instabilità se la lunghezza d'onda λ della perturbazione è superiore al suo valore critico λ_* , dato da

$$(36) \quad \lambda_* = \pi \left/ \frac{V_a^2 + V_s^2}{\pi G \rho + \frac{1}{2} \Omega F} \right.$$

Nella presente Nota i risultati ottenuti da Pacholczyk e Stodółkiewicz vengono generalizzati per il caso di mezzo a densità non uniforme. Per fare questa generalizzazione si parte dell'equazione (27) insieme con la condizione di equilibrio (18).

Supponiamo, che il valore assoluto del campo magnetico sia proporzionale alla radice della densità del mezzo

$$(37) \quad H = C \rho^{1/2}.$$

Sostituendo la (37) nella (15) e tenendo conto della (17) otteniamo la seguente equazione per la densità del mezzo

$$(38) \quad \rho_{,r} = -\nu r^{-1} \rho,$$

dove

$$(39) \quad \nu = C^2 \left\{ \frac{1}{2} C^2 + 4 \pi V_s^2 \right\}^{-1}.$$

La soluzione della equazione (38) è

$$(40) \quad \rho = \beta r^{-\nu},$$

dove β è una costante.

Sostituendo la (37) nella (27) e assumendo

$$(41) \quad u_r = u_r^* \exp(i\sigma t),$$

otteniamo dopo alcuni calcoli la seguente equazione per la perturbazione

$$(42) \quad -\rho r u_r^* \{ \sigma^2 + 2 \Omega F + 4 \pi G \rho \} = C^2 (4 \pi)^{-1} \left\{ 2 \rho u_{r,r}^* + u_r^* \rho_{,r} + \frac{3}{2} r \rho_{,r} u_{r,r}^* + \right. \\ \left. + \rho r u_{r,rr}^* + \frac{1}{2} r u_r^* \rho_{r,rr} \right\} + V_s^2 \{ \rho u_{r,r}^* + u_r^* \rho_{,r} + 2 r \rho_{,r} u_{r,r}^* + \\ \rho r u_{r,rr}^* + r u_r^* \rho_{,rr} - r^{-1} \rho u_r^* \}.$$

Tenendo conto della (40) possiamo trasformare la (42) in

$$(43) \quad -\rho u_r^* r \{ \sigma^2 + 2 \Omega F + 4 \pi G \rho \} = C^2 (4 \pi)^{-1} \beta \left\{ r^{-\nu+1} u_{r,rr}^* + \right. \\ \left. + \left[\frac{1}{2} \nu (\nu + 1) - \nu \right] r^{-\nu-1} u_r^* - \left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) r^{-\nu} u_{r,r}^* \right\} + V_s^2 \beta \left\{ r^{-\nu+1} u_{r,rr}^* - \right. \\ \left. - (2 \nu - 1) r^{-\nu} u_{r,r}^* + (\nu^2 - 1) r^{-\nu-1} u_r^* \right\},$$

che si può anche scrivere

$$(44) \quad (V_a^2 + V_s^2) u_{r,rr}^* - r^{-1} \left\{ \left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) V_a^2 + (2 \nu - 1) V_s^2 \right\} u_{r,r}^* + \\ + \left\{ \sigma^2 + 4 \pi G \rho + 2 \Omega F + r^{-2} \left[\frac{\nu}{2} (\nu - 1) V_a^2 + (\nu^2 - 1) V_s^2 \right] \right\} u_r^* = 0,$$

dove

$$(45) \quad V_a^2 = C^2 (4 \pi)^{-1}.$$

La equazione della perturbazione (44) deve essere considerata assieme alla condizione (39) che prende la forma

$$(46) \quad V_a^2 = V_s^2 \left(\frac{1}{\nu} - \frac{1}{2} \right)^{-1}.$$

Per $\nu = 1$ l'equazione (44) si riduce alla forma semplicissima.

$$(47) \quad (V_a^2 + V_s^2) u_{rr,r}^* + \{\sigma^2 + 4 \pi G \rho + 2 \Omega F\} u_r^* = 0.$$

Se prendiamo in considerazione la soluzione esponenziale di forma

$$(48) \quad u_r^* = u_r^{**} \exp(i l r),$$

valida ad una certa distanza dal centro del sistema, otteniamo la seguente condizione di instabilità

$$(49) \quad \text{sign} \{ l^2 (V_a^2 + V_s^2) - 4 \pi G \rho - 2 \Omega F \} = -1.$$

Per $\nu = 2$ la soluzione dell'equazione (44) non ha senso; in questo caso dalla (39) segue $V_s^2 = 0$.

Ora torniamo alla forma generale (44) dell'equazione della perturbazione. Supponendo che nelle regioni situate ad una distanza r_0 dal centro del sistema la soluzione abbia una forma esponenziale (48), otteniamo

$$(50) \quad l = -i [2 r_0 (V_a^2 + V_s^2)]^{-1} \cdot \left\{ \left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) V_a^2 + (2 \nu - 1) V_s^2 \right\} \pm \\ \pm \frac{1}{2} (V_a^2 + V_s^2)^{-1} \left\{ -r_0^{-2} \left[\left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) V_a^2 + (2 \nu - 1) V_s^2 \right]^2 + \right. \\ \left. + 4 (V_a^2 + V_s^2) \left[\sigma^2 + 4 \pi G \rho + 2 \Omega F + r_0^{-2} \left(\frac{\nu}{2} (\nu - 1) V_a^2 + (\nu^2 - 1) V_s^2 \right) \right] \right\}^{1/2}.$$

Considerando la soluzione oscillante possiamo ignorare il primo termine dell'espressione per l . L'equazione (50) prende allora la forma

$$(51) \quad 4 l^2 (V_a^2 + V_s^2)^2 = -r_0^{-2} \left[\left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) V_a^2 + (2 \nu - 1) V_s^2 \right] + \\ + 4 (V_a^2 + V_s^2) \left[\sigma^2 + 4 \pi G \rho + 2 \Omega F + r_0^{-2} \left(\frac{\nu}{2} (\nu - 1) V_a^2 + (\nu^2 - 1) V_s^2 \right) \right].$$

Questa è un'equazione per σ^2 , da essa si può dedurre la condizione di instabilità. La quale è

$$(52) \quad \text{sign} \sigma^2 = -1,$$

Allora

$$(53) \quad \text{sign} \left\{ 4 l^2 (V_a^2 + V_s^2)^2 + r_0^{-2} \left[\left(\frac{3}{2} \nu - 2 \right) V_a^2 + (2 \nu - 1) V_s^2 \right] - \right. \\ \left. - 4 (V_a^2 + V_s^2) \left[4 \pi G \rho + 2 \Omega F + r_0^{-2} \left(\frac{\nu}{2} (\nu - 1) V_a^2 + (\nu^2 - 1) V_s^2 \right) \right] \right\} = -1.$$

Se consideriamo regioni per le quali

$$(54) \quad r_0 \gg \lambda/2\pi,$$

dove λ è la lunghezza d'onda della perturbazione considerata, la condizione presente assume la forma

$$(55) \quad \text{sign} \{l^2 (V_a^2 + V_s^2) - 4\pi G\rho - 2\Omega F\} = -1.$$

Introducendo la lunghezza d'onda otteniamo per l'instabilità locale del mezzo non uniforme la seguente condizione.

$$(56) \quad \lambda > \lambda_* = \pi \sqrt{\frac{V_a^2 + V_s^2}{\pi G\rho + \frac{1}{2}\Omega F}},$$

che è identica alla forma (36) nel caso del mezzo uniforme ottenuta da Pacholczyk e Stodółkiewicz (loc cit.). Così tutte le conclusioni astrofisiche date negli studi citati come pure la stima dell'intensità massima del campo magnetico galattico restano valide per la protogalassia non uniforme, nella quale le variazioni di densità sono date dall'equazione (40).

L'autore ha il piacere di ringraziare qui il prof. C. Agostinelli per aver letto questa Nota.

Astronomia (Astrofisica). — *Sulla variazione dell'area apparente dei brillamenti cromosferici in funzione della loro posizione sulla superficie solare.* Nota di MARIA CRISTINA BALLARIO, presentata (*) dal Corrisp. G. RIGHINI.

Tra i fenomeni solari particolarmente osservati durante l'Anno Geofisico Internazionale si debbono porre i brillamenti cromosferici.

Di questi brillamenti si sono seguite, visualmente o fotograficamente le varie fasi di sviluppo, si sono determinate le variazioni di intensità al variare del tempo e si è misurata la loro estensione in proiezione sul disco.

Su proposta dell'Unione Astronomica Internazionale dalle misure dell'area apparente (A_p) sul disco si poteva dedurre l'area vera (A_e) mediante la relazione:

$$(1) \quad A_e = A_p \sec \theta$$

dove θ è l'angolo eliocentrico che definisce la posizione del fenomeno sulla superficie solare.

Noto il valore di A_e l'importanza del brillamento risultava data dalla seguente scala:

sub-brillamenti	:	$A_e \leq 2$	gradi quadrati
br. di importanza 1:		$2 \leq A_e \leq 5$	» »
» » 2:		$5 \leq A_e \leq 12$	» »
» » 3:		$12 \leq A_e$	» »

La formula (1) implica l'ipotesi che i brillamenti siano fenomeni a due dimensioni, mentre risulta dall'osservazione che un brillamento al bordo si presenta in generale come un fenomeno sopraelevato (vedi Tav. I). Nell'ipotesi che tutti o quasi tutti i brillamenti siano invece fenomeni a tre dimensioni, l'area proiettata sul disco dovrebbe subire delle variazioni dipendenti non solo dalla posizione, ma anche dall'altezza e dall'inclinazione del fenomeno e perciò, a partire da un certo θ in poi, la formula (1) non dovrebbe più essere valida.

Allo scopo di controllare la validità o meno della formula (1) e di dare eventualmente una correzione più rispondente ai dati di osservazione, si è eseguito un lavoro statistico su di un gruppo di circa 2500 brillamenti osservati ad Arcetri, Capri Svezia, Hawaii, Mac Math, Mitaka, USNRL, i cui dati sono stati pubblicati dall'Osservatorio di Boulder in «Compilations of Solar-Geophysical Data».

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Per ciascun Osservatorio si sono considerati i brillamenti di importanza 1 e di importanza 2 che sono stati suddivisi in nove sottogruppi a seconda del valore dell'angolo eliocentrico:

- I sottogruppo $0^\circ \leq \theta \leq 10^\circ$
 II » $11^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$
 III » $21^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ecc.

Per ciascun sottogruppo si è calcolato il valor medio dell'area apparente A_p , sia per i brillamenti di importanza 1, sia per quelli di importanza 2 e quindi si sono tracciate le curve che meglio si adattavano ai valori ottenuti; delle due curve si è considerata la curva media.

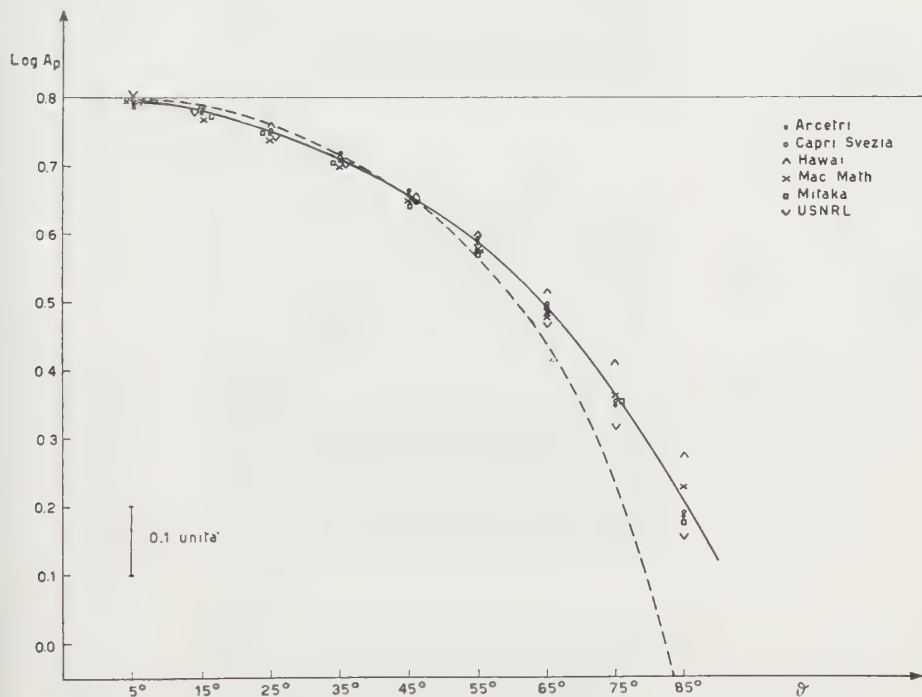


Fig. 1.

Si sono così avute sei curve, una per ogni Osservatorio, dalle quali si è dedotta un'unica curva media che viene data, a tratto pieno, in fig. 1: in ascisse i valori di θ e in ordinate i valori di $\log A_p$. Nella stessa fig. 1 è anche riportata, a tratteggio, la curva $\log \cos \theta$ che rappresenta, a meno di una costante, il $\log A_p$ dedotto dalla formula (1).

Nell'ipotesi che i valori medi A_p dedotti da un numero sufficientemente grande di brillamenti corrispondano all'area apparente di un brillamento tipo che si mantiene costante su tutta la superficie solare e che la curva a tratto pieno di fig. 1 rappresenti la variazione di questa area apparente in funzione di θ , è possibile calcolare per quali fattori si debbono moltiplicare gli A_p per ottenere dei valori A_c costanti per θ variabile da 0° a 90° .

Dal confronto tra la curva $\log A_p$ e la curva $\log \cos \theta$ di fig. 1 si deduce che per θ variabile tra 0° e 50° la correzione da applicarsi coincide con la correzione $\sec \theta$, per $\theta > 50^\circ$ la correzione risulta minore di $\sec \theta$ e viene data nella seguente Tabella I. Questa correzione è stata dedotta dalla curva media $\log A_p$ mediante la relazione:

$$\log A_{p(\theta=0^\circ)} - \log A_{p(\theta=\theta_x)} \log C_x$$

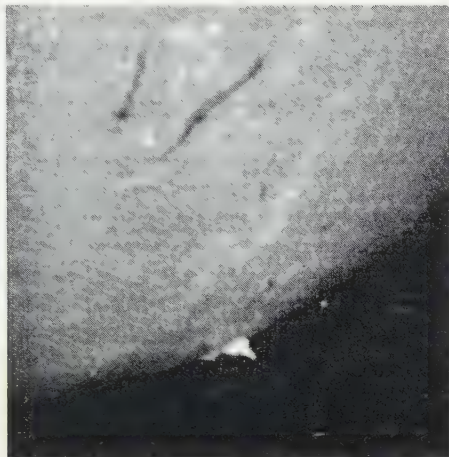
dove $x = 50^\circ, 51^\circ, 52^\circ$, ecc.

È da notare che quasi tutti gli Osservatori da noi esaminati hanno ritenuto non valida la formula (1) ed hanno applicato agli A_p , a partire da un certo valore di θ , delle correzioni diverse da $\sec \theta$, per tener conto della terza dimensione del fenomeno. Queste correzioni, sempre minori di $\sec \theta$, sono state applicate seguendo criteri particolari, molto diversi da un Osservatorio all'altro, che non sono stati comunicati. Ad ogni modo questi criteri non risultarono, in generale, del tutto soddisfacenti in quanto non portavano ad una costanza dei valori medi A_c dei sottogruppi considerati.

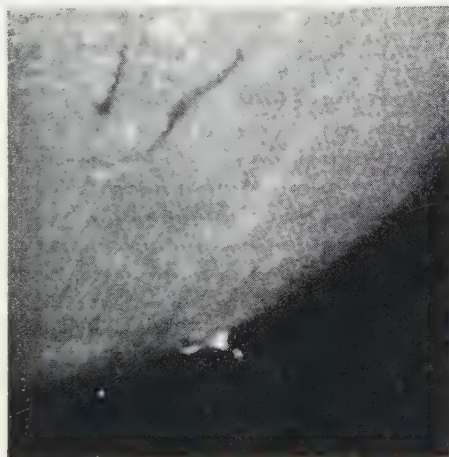
TABELLA I.

θ	Correzione C_x	θ	Correzione C_x
50°	1.500	70°	2.328
51	1.524	71	2.404
52	1.549	72	2.483
53	1.574	73	2.564
54	1.603	74	2.648
55	1.633	75	2.735
56	1.663	76	2.825
57	1.694	77	2.924
58	1.730	78	3.027
59	1.766	79	3.133
60	1.803	80	3.251
61	1.841	81	3.373
62	1.884	82	3.499
63	1.928	83	3.631
64	1.972	84	3.776
65	2.023	85	3.926
66	2.075	86	4.083
67	2.133	87	4.246
68	2.193	88	4.416
69	2.259	89	4.592
		90	4.775

Sarebbe quindi estremamente opportuno giungere ad una unificazione dei metodi di riduzione e definire una volta per tutte quale correzione debba applicarsi in luogo della formula (1) onde ottenere risultati più omogenei e più rispondenti alla realtà del fenomeno.

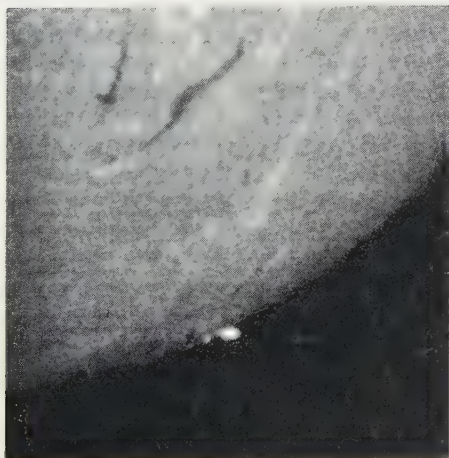


8^h 48^m T. U.
AD 817



8^h 43^m T. U.
AD 816

Brillamento cromosferico del 2 luglio 1957.



8^h 31^m T. U.
AD 815

La correzione che viene qui proposta in Tabella I è stata dedotta dopo un accurato esame del materiale a nostra disposizione e sono stati anche eseguiti alcuni controlli con risultati soddisfacenti. Ci proponiamo tuttavia di estendere questi controlli non appena potremo disporre di nuovi dati in numero sufficientemente elevato.

Possiamo infine aggiungere che l'andamento della curva $\log A_p$ di fig. 1 suggerisce alcune indicazioni sulla terza dimensione dei brillamenti. È nostra intenzione dare in seguito dei dati quantitativi, per il momento possiamo ritenere che l'altezza h del brillamento deve essere inferiore al diametro d della base, supposta circolare. Se infatti il rapporto h/d fosse maggiore di 1, anche tenendo conto della probabile inclinazione del fenomeno rispetto alla superficie solare, l'andamento della curva $\log A_p$ dovrebbe essere, in tutto o in parte, crescente.

Fisica. — *Sui fondamenti dell'elettrodinamica.* Nota II di GIOVANNI ZIN, presentata (*) dal Socio E. PERUCCA.

COMMENTO AI PRECEDENTI RISULTATI. — Se, con riferimento alla proposizione IV, si scelgono gli estremi a e b coincidenti, talché l'arco (a, b) si identifichi con l'intero circuito, le due forze $-\vec{I}\vec{A}(a)$ e $+\vec{I}\vec{A}(b)$ si eliminano, perché una opposta all'altra. Il sistema delle azioni elementari a cui il circuito è soggetto si riduce a una forza $-\vec{B}(s) \wedge I\vec{ds}$ in corrispondenza di ogni elemento \vec{ds} del circuito e ad esso applicata. Si è così dedotta anche la seconda legge elementare di Laplace. Per tale argomentazione, oltre che per quella riportata alla fine della Nota Prima, risulta evidente che tanto la seconda legge elementare di Laplace quanto la legge II (o III) qui stabilita sono atte a rendere ragione di qualunque esperienza, almeno fin che ci si limita a circuiti chiusi, percorsi da corrente continua.

Una conseguenza di tale fatto è che viene meno l'affermazione degli sperimentatori, secondo cui la seconda legge elementare di Laplace è sperimentalmente *verificabile*. Ciò che è verificabile è che la seconda legge elementare di Laplace spiega le esperienze, il che è cosa ben diversa, in quanto che le stesse esperienze possono essere anche spiegate con un'altra legge, anzi con infinite altre leggi. Se infatti nella legge II (o III) si sostituisce il vettore \vec{A} con il vettore $\alpha\vec{A}$, dove α è una costante arbitraria, e se poi si segue un ragionamento analogo a quello che ha portato alla legge IV, si ottiene una nuova proposizione che differisce dalla IV solo perché contiene il vettore $\alpha\vec{A}$ al posto di \vec{A} . Altrettanto dicasi se α è un'omografia costante. Si ottengono cioè sempre leggi che sono sperimentalmente indistinguibili dalla seconda legge di Laplace.

Cade così il concetto dell'azione meccanica subita da un elemento di circuito elettrico. Tale concetto, importato dalla statica dei fili, dove ad esempio le forze agenti su un elemento di un filo pesante sospeso agli estremi sono perfettamente definite, non ha consistenza alcuna nell'elettrodinamica dei circuiti in corrente continua.

Poiché le configurazioni di equilibrio dei circuiti e delle apparecchiature di misura ad essi connesse si possono calcolare ricorrendo al principio dei lavori virtuali, è evidente che una legge appare equivalente a quella di Laplace quando, nel calcolo del lavoro relativo alla deformazione virtuale di un circuito, essa e la legge di Laplace portano allo stesso risultato. La legge II (o III) qui stabilita mostra l'esistenza di leggi equivalenti a quella di Laplace nel senso ora detto, anche se esse danno dell'azione meccanica subita da un elemento di conduttore una definizione diversa.

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

È tuttavia evidente che, con riguardo alle proprietà di cui godono, due sono le più notevoli leggi delle azioni elettrodinamiche. Una è la seconda legge elementare di Laplace e l'altra la legge II (o III se il conduttore è estensibile) qui stabilita. La legge di Laplace è l'unica legge che esprima l'azione meccanica subita da un elemento di circuito soltanto mediante una forza. Ciò si dimostra subito. Infatti scelto un circuito C percorso da una corrente I , sia $d\vec{F}$ la forza di origine esterna subita da un generico elemento $d\vec{s}$ di C secondo un'altra legge elementare diversa da quella di Laplace. Si deformi il circuito imponendo ad ogni punto P di esso uno spostamento δP , eventualmente variabile da punto a punto. Allora, se la legge considerata e quella di Laplace sono equivalenti, si ha l'uguaglianza fra i lavori virtuali corrispondenti:

$$\int_C d\vec{F} \cdot \delta P = - \int_C \vec{B} \wedge I d\vec{s} \cdot \delta P$$

da cui

$$(1) \quad \int_C (d\vec{F} + \vec{B} \wedge I d\vec{s}) \cdot \delta P = 0.$$

Dove allora esistano punti di C (e quindi archi di C , per ovvie ragioni di continuità) in cui $d\vec{F} + \vec{B} \wedge I d\vec{s} \neq 0$, basta scegliere su tali archi lo spostamento δP in modo che i vettori δP e $d\vec{F} + \vec{B} \wedge I d\vec{s}$ formino un angolo acuto. Il primo membro della (1) risulta allora positivo in contrasto con la (1) stessa. Su tutto C è perciò $d\vec{F} = -\vec{B} \wedge I d\vec{s}$.

Non esiste inoltre dubbio alcuno che tra tutte le leggi concernenti forze e coppie la più notevole è la legge II qui stabilita, che si completa poi nella III nel caso del circuito estensibile. La legge II è infatti l'immediata conseguenza della legge I, la quale, tra tutte le leggi esprimenti l'azione di un elemento su un altro in termini di una forza e una coppia, è indubbiamente la più semplice e per giunta dotata di un significato rispondente alla nostra intuizione dei fenomeni. La legge II (o III) dà una rappresentazione meno pratica, rispetto alla legge di Laplace, ma più particolareggiata del gioco delle forze. Per definire la forza ed il momento della coppia che intervengono nella legge II occorrono cinque parametri (si tenga presente che il momento è normale al conduttore) in corrispondenza dei cinque gradi di libertà di un elemento inestensibile di circuito. Per definire forza, coppia e tensione di cui alla legge III occorrono sei parametri, in conformità con i sei gradi di libertà di un elemento estensibile (tre coordinate per il primo estremo e tre per il secondo).

UNA NOTEVOLE TRASFORMAZIONE DELLA FORZA AGENTE SU UN ELEMENTO DI CORRENTE. — Secondo le leggi II e III un elemento $d\vec{s}$ di un circuito percorso dalla corrente I subisce una forza $-\vec{B} \wedge I d\vec{s} + \frac{d\vec{A}}{ds} I ds$, essendo \vec{A} il po-

tenziale vettore di origine esterna e \vec{B} il vettore induzione magnetica che r discende: $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$. Perciò alla precedente forza si può anche dare l'espressione $I \vec{ds} \wedge \text{rot } \vec{A} + I d\vec{A}$. Scelto allora un sistema x, y, z di coordinate cartesiane, detti $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ i versori della terna di assi e dx, dy, dz le componenti cartesiane di $d\vec{s}$, si ha:

$$d\vec{s} \wedge \text{rot } \vec{A} = \left[dy \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) - dz \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] \vec{i} + \dots$$

$$d\vec{A} = \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} dx + \frac{\partial A_x}{\partial y} dy + \frac{\partial A_x}{\partial z} dz \right) \vec{i} + \dots$$

da cui

$$(2) \quad d\vec{s} \wedge I \text{rot } \vec{A} + I d\vec{A} = I \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} dx + \frac{\partial A_y}{\partial x} dy + \frac{\partial A_z}{\partial x} dz \right) \vec{i} + \dots$$

Si introduca ora il versore \vec{u} definito dalla relazione $d\vec{s} = \vec{u} ds$. Detti u_x, u_y, u_z le componenti cartesiane di \vec{u} , si può allora scrivere:

$$\frac{\partial A_x}{\partial x} dx + \frac{\partial A_y}{\partial x} dy + \frac{\partial A_z}{\partial x} dz = ds \frac{\partial}{\partial x} (\vec{A} \cdot \vec{u})$$

e ciò perché il versore \vec{u} viene considerato indipendente dalle coordinate x, y, z , ma esprimente soltanto una direzione orientata. Perciò completando il secondo membro della (2), si ha:

$$d\vec{s} \wedge I \text{rot } \vec{A} + I d\vec{A} = I ds \left[\frac{\partial}{\partial x} (\vec{A} \cdot \vec{u}) \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} (\vec{A} \cdot \vec{u}) \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} (\vec{A} \cdot \vec{u}) \vec{k} \right]$$

ossia

$$(3) \quad -\vec{B} \wedge I d\vec{s} + \frac{d\vec{A}}{ds} I ds = I ds \text{grad } \vec{A} \cdot \vec{u}.$$

Tale formula è particolarmente interessante. Essa mostra che la forza che agisce sull'elemento unitario di corrente di conduzione ($I ds = 1$ Ampermetro) discende dal potenziale scalare $-\vec{A} \cdot \vec{u}$ (tale forza vale infatti $-\text{grad} (-\vec{A} \cdot \vec{u})$). Mentre il potenziale elettrostatico φ da cui discende la forza $-\text{grad } \varphi$ che agisce sulla carica unitaria è una funzione di punto, il potenziale $-\vec{A} \cdot \vec{u}$ dipende da un punto e da una direzione, ossia da cinque parametri, quali possono essere le tre coordinate x, y, z e due angoli atti a definire la direzione orientata di \vec{u} . L'operatore grad agisce soltanto sulle tre coordinate x, y, z .

Si osservi che nell'elettrodinamica fondata sulla seconda legge elementare di Laplace la forza agente su un elemento unitario di corrente di conduzione non ammette un potenziale scalare.

Chimica. — *Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni*^(*). Nota ^(**) di ENZO FERRONI e GABRIELLA GABRIELLI, presentata dal Socio G. NATTA.

Gli studi compiuti da diversi anni sull'andamento della tensione superficiale in funzione della temperatura ci hanno condotto recentemente a riferire su un nuovo metodo per la determinazione della temperatura di transizione del secondo ordine di alti polimeri amorfi ⁽¹⁾.

In particolare, se si misura, con il metodo dell'anello la tensione superficiale di una soluzione di un alto polimero in funzione della temperatura (nell'uniforme riscaldamento o raffreddamento della soluzione) si può constatare nell'andamento decrescente la presenza di un massimo che coincide con la temperatura di transizione del soluto, sperimentalmente determinata con altri metodi

Se pur riferito in Note precedenti ⁽²⁾ sarà utile di nuovo sottolineare come la presenza del massimo descritto risulti indipendente dalla concentrazione della soluzione e dalla natura del solvente usato. Si è accennato anche e di nuovo più estesamente sottolineiamo che la fenomenologia descritta può trovare giustificazione nella tensioattività dei polimeri e quindi nella formazione e nella struttura di film di adsorbimento. Infatti, la tensione superficiale delle soluzioni risulta sempre inferiore a quella del solvente usato; dimostrando pertanto la formazione di uno strato di adsorbimento. In corrispondenza alla temperatura di transizione verosimilmente ha luogo un diverso orientamento e una diversa distribuzione delle molecole adsorbite rivelabile da una anomalia significativa nell'andamento della tensione superficiale in funzione della temperatura.

Da quanto sopra detto risulta conseguente, com'era altresì prevedibile, che detta fenomenologia è necessariamente relativa alle grandezze connesse con l'energia superficiale e non può quindi essere offerta considerando la variazione di grandezze massive delle soluzioni.

Si riferisce nella presente Nota sui risultati sperimentali conseguiti studiando il comportamento di soluzioni di alcuni polietileni, estendendo le ricerche precedentemente fatte su polimeri amorfi a quelli cristallini.

Più precisamente sono stati esaminati i seguenti polimeri:

a) Polietilene lineare a bassa pressione ad alto peso molecolare ed alta cristallinità (preparato da α -TiCl₃ e Al(C₂H₅)₃. T.F. 137-138° C ⁽³⁾;

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica della Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 26, 774 (1959),

(2) « Annali di Chimica », 46, 947 (1956); 46, 950 (1956). 47, 833 (1957); « Rend. Accad. Naz. Lincei », 21, 96, 100 (1956); 26, 231 (1959).

(3) G. NATTA, Brev. It. 547.315 (9 dicembre 1955).

b) Polietilene a bassa pressione, alto peso molecolare, poco ramificato (preparato con il processo ZIEGLER da TiCl_4 ed $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. T.F. circa 130°C ⁽⁴⁾);

c) Polietilene ad alta pressione (Fertene Montecatini grado 2°);

d) Polietilene ad alta pressione molto ramificato (Fertene Montecatini grado 20);

e) Polietilene lineare a basso peso molecolare ottenuto per frazionamento di polietileni ottenuti da $\alpha\text{-TiCl}_3$ e $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ frazione solubile in eptano insolubile in etere. T.F. = 125°C ⁽⁵⁾).

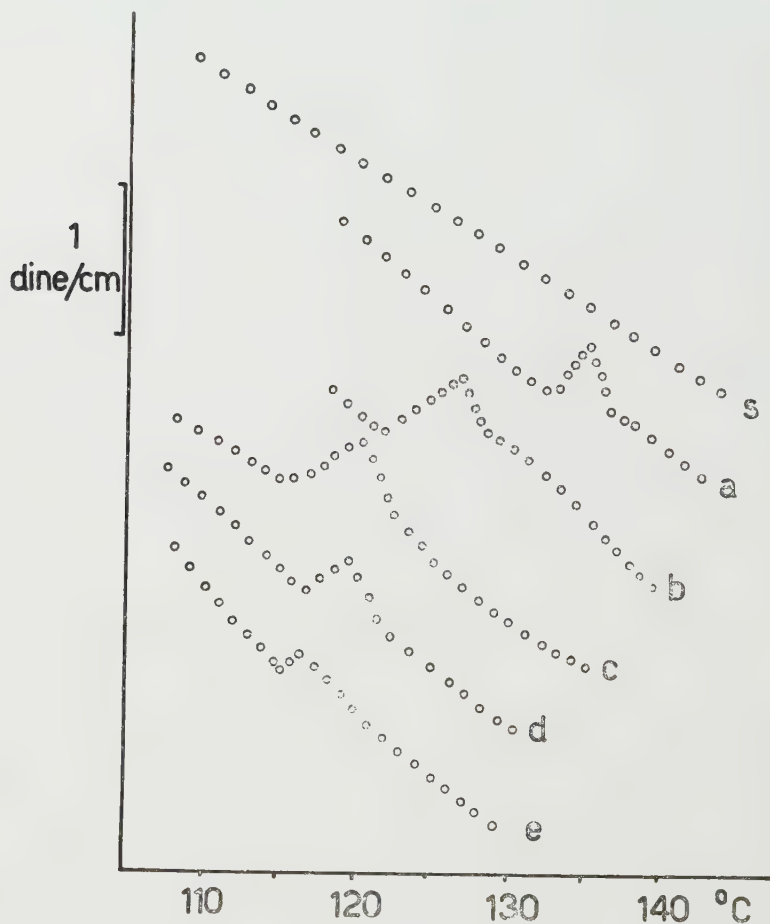


Fig. 1. - Variazione della tensione superficiale in funzione della temperatura di: *s*) solvente (Olio di vaselina), *a-e*) soluzioni di diversi polietileni.

Tutti i polimeri esaminati ci sono stati forniti dall'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

Le temperature segnalate per le loro transizioni sono state determinate al microscopio polarizzatore (velocità di riscaldamento $0,3^\circ\text{C}$ al minuto).

(4) K. ZIEGLER, Brev. Belga 533.362 (priorità 16 novembre 1953).

(5) G. NATTA, G. MAZZANTI, «Tetrahedron» (1960).

Si è scelto come solvente olio di vasellina sia per il suo potere solvente che per la sua bassa tensione di vapore.

La solubilizzazione dei polimeri e le misure sulle loro soluzioni sono state effettuate sotto continua corrente di N_2 purissimo.

Si è ritenuto opportuno come gradiente termico di riscaldamento $1^\circ C$ al minuto primo per sfruttare al massimo l'alta sensibilità del tensiometro usato ⁽⁶⁾.

La vaschetta contenente la soluzione in cui è immerso un termometro al decimo e su cui affiora il tubo di efflusso dell'azoto, trova perfetto alloggiamento in una adatta fornace verticale, disposta sul piattello del tensiometro. Resistenze variabili, connesse con gli elementi riscaldanti della fornace, permettono di variare l'intensità di corrente in modo da imporre costantemente alla soluzione il gradiente di temperatura prescelto. Una soluzione campione è usata per ricavare la dipendenza dell'intensità di corrente in funzione della temperatura per garantire, per quella soluzione, il gradiente termico, di $1^\circ C$ al minuto primo.

TABELLA I.

Polietilene	Temperatura
Lineare a bassa pressione, alto P.M. alta cristallinità. T.F. $137-138^\circ C$.	$136^\circ C$
Poco ramificato, bassa pressione, alto P.M. T.F. circa $130^\circ C$. . .	$127,5^\circ C$
Alta pressione (Fertene Montecatini grado 2)	$121^\circ C$
Alta pressione, molto ramificato (Fertene Montecatini-grado 20) . . .	$120^\circ C$
Lineare, basso P.M., estratto eptanico T.F. $125^\circ C$	$116,5^\circ C$

La temperatura raggiunta, in corrispondenza dello sforzo massimo di trazione dell'anello, è controllata anche per misura diretta del termometro al decimo.

Il volume della soluzione è circa $1/5$ del volume utile della vaschetta. Ciò ci assicura il minimo gradiente termico fra la fase liquida e quella gassosa sovrastante.

I valori sperimentali, ricavati in numerose serie di esperienze, sono riportati nella fig. 1; nei cui diagrammi si riporta in ascisse la temperatura ed in ordinate, per evitare sovrapposizioni, la sola unità di misura. L'ordine dei diagrammi è casuale, in quanto come si è detto, questi rientrano tutti nello stesso intervallo di valori di tensione superficiale.

Più precisamente nella fig. 1 si riportano gli andamenti della tensione superficiale in funzione della temperatura (nell'intervallo $100-150^\circ C$) di:

(6) G. Piccardi, Brev. It. 462316 (18 dicembre 1950).

s) solvente puro (Olio di vaselina); α - ϵ) soluzioni dei polimeri precedentemente descritti.

Nella Tabella I si riportano i valori relativi ai massimi di tensione superficiale.

Per le considerazioni fatte e l'esperienza acquisita, si ha motivo di ritenere che in corrispondenza di dette temperature esista una definita transizione nei polietileni esaminati.

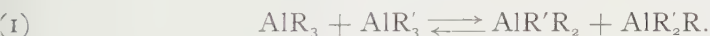
Infatti, le temperature segnalate dall'andamento della tensione superficiale con la temperatura, si accordano soddisfacentemente con quelle ricavate al microscopio polarizzatore.

Al Ch.mo sig. prof. G. Natta ed ai Suoi valorosi Collaboratori il nostro più vivo deferente ringraziamento per il valido aiuto datoci nello svolgimento della presente ricerca.

Chimica. — *Comportamento crioscopico dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in soluzione di alluminio-triisobutile* (*).
Nota di PIERO PINO, LUCIANO LARDICCI e GIAN PAOLO LORENZI,
presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Continuando le ricerche sui composti alluminio-alchilici otticamente attivi [1] abbiamo studiato il comportamento crioscopico, in alluminio-triisobutile, dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio.

A parte una recente comunicazione di K. Ziegler [2] ed alcuni dati preliminari ottenuti da O. W. Steudel [3] ben poco è noto in letteratura sulla natura dei processi di scambio di gruppi alchilici fra due diversi composti alluminio-alchilici secondo lo schema (1):



Secondo tali Autori lo scambio fra i gruppi alchilici di composti alluminio-organici di tipo diverso avverrebbe assai rapidamente e sarebbe rilevabile in base a misure crioscopiche su soluzioni dei composti in esame, in alluminio-triisobutile; il peso molecolare da essi trovato per i derivati alluminio-trialchilici esaminati è infatti compreso fra 1/2 ed 1/3 del teorico.

Il comportamento crioscopico dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio è risultato anch'esso anomalo analogamente a quanto osservato da Ziegler [2] per i composti alluminio-trialchilici non complessati con etere.

TABELLA I.

$\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}-\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ moli	$\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ moli	ΔT			$\frac{\Delta T \text{ (trov.)}}{\Delta T \text{ (calc.)}}$ (a)	$\frac{\Delta T \text{ (trov.)}}{\Delta T \text{ (calc.)}}$ (b)
		trov. °C	calc. °C (a)	calc. °C (b)		
0,00359	0,0913	3,4	0,951	4,03	3,6	0,85
0,00224	0,0697	2,8	0,780	3,26	3,6	0,86
0,00224	0,0710	2,8	0,766	3,20	3,65	0,875

(a) Calcolato ammettendo che non avvenga alcuna dissociazione del soluto né alcuna reazione fra soluto e solvente.

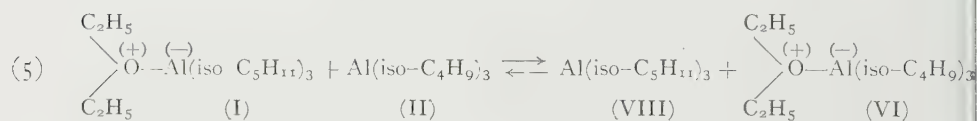
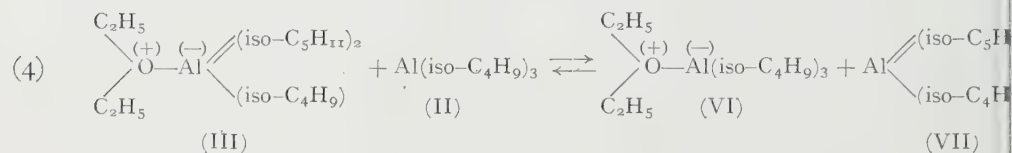
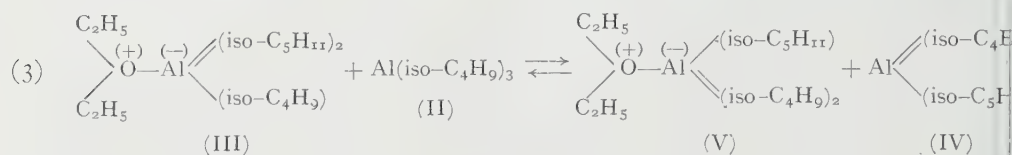
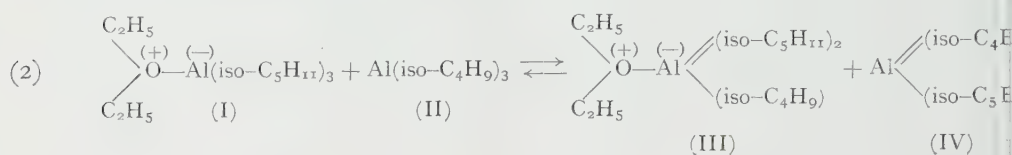
(b) Calcolato ammettendo una distribuzione statistica dei gruppi $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ e delle molecole di etere fra tutti gli atomi di alluminio e sottraendo le moli di $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ che hanno reagito con l'eterato dell'alluminio-triisooamile, dalle moli totali di $\text{Al}(\text{iso}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ usate come solvente.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Pisa.

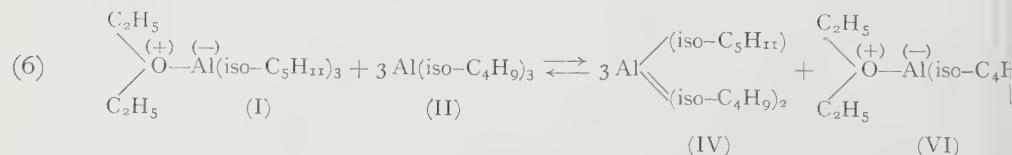
(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Come risulta infatti dalla Tabella I in cui sono riportati i risultati delle misure crioscopiche da noi effettuate su soluzioni di eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in alluminio-triisobutile l'abbassamento crioscopico trovato è vicino a 4 volte il valore calcolato supponendo per l'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio un comportamento crioscopico normale.

Tale comportamento può essere interpretato ammettendo che la reazione di scambio coinvolga oltre che i gruppi alchilici (schemi (2) e (3)) anche le molecole di etere complessate con l'alluminio-triisoomile (schemi (4) e (5)).



Operando su soluzioni estremamente diluite di eterato di alluminio-triisoomile in alluminio-triisobutile (per esempio 0,01 molari), e tenuto conto delle analogie esistenti fra i gruppi isobutilici e 2-metil-butilici, tutti gli equilibri considerati dovrebbero risultare molto spostati verso destra. Si può ritenere in tal caso che per ogni molecola di eterato di alluminio-triisoomile introdotta, si formino tre ulteriori molecole diverse dalle molecole del solvente secondo lo schema complessivo (6):



Pertanto l'abbassamento crioscopico dovrebbe in tal caso risultare 4 volte quello calcolato in base alle moli dell'eterato di alluminio triisoomile disciolto e corrispondentemente il peso molecolare trovato dovrebbe risultare 1/4

di quello calcolato in base al numero di moli di eterato di alluminio-triisomamile introdotto. Per soluzioni più concentrate di alluminio-triisomamile-eterato in alluminio-triisobutile la concentrazione dei diversi composti alluminio-alchilici che si possono formare attraverso reazioni di scambio può essere in prima approssimazione calcolata supponendo una distribuzione statistica delle molecole di etere (m), dei gruppi isoamilici ($3m$), e dei gruppi isobutilici ($3n$), fra tutti gli atomi di alluminio presenti ($m+n$). Per le concentrazioni relativamente elevate che dovettero essere usate nelle nostre esperienze data la scarsa precisione ottenibile nella misura degli abbassamenti crioscopici, risultò trascurabile soltanto il numero di molecole di eterato di alluminio-triisomamile (I), di alluminio-triisomamile (VIII) e di eterato di alluminio-monoisobutile-diisomamile (III) presenti in condizioni di equilibrio. Tenuto conto delle moli di alluminio-diisobutile-monoisomamile (IV) e del suo eterato (V) corrispondenti rispettivamente a $3mn^3/(m+n)^3$ ed a $3m^2n^2/(m+n)^3$, delle moli di alluminio-diisomamile-monoisobutile (VII) corrispondenti a $3m^2n^2/(m+n)^3$ ed infine delle moli di eterato di alluminio-triisobutile (VI) corrispondenti a $mn^3/(m+n)^3$ il numero totale delle moli (M) di specie chimiche diverse dal solvente presenti in soluzione risulterà:
$$M = \frac{6m^2n^2 + 4mn^3}{(m+n)^3}.$$
 M è quindi leggermente inferiore a 4 volte il numero di moli di eterato introdotte.

L'accordo fra il valore trovato per l'abbassamento crioscopico e quello calcolato in base al valore M (Tabella I) può considerarsi soddisfacente tenuto conto delle difficoltà incontrate nelle misure crioscopiche a causa dei fenomeni di sopraraffreddamento presentati dalle soluzioni in alluminio-triisobutile e della elevata reattività del soluto e del solvente. Il fatto che il valore dell'abbassamento crioscopico trovato sia leggermente inferiore a quello calcolato in base all'ipotesi sopra esposta potrebbe essere attribuito almeno in parte ad un difetto di molecole di etere nell'eterato di alluminio-triisomamile impiegato in analogia con quanto riscontrato in altri eterati di composti alluminio-alchilici (4) ed inoltre ad un comportamento non perfettamente ideale delle soluzioni relativamente concentrate che abbiamo dovuto impiegare.

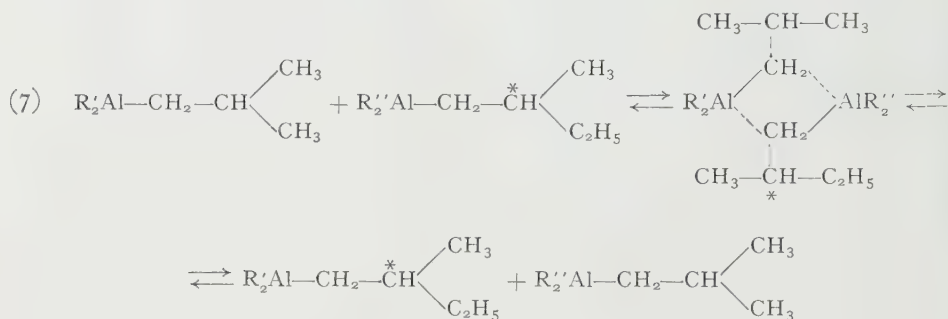
Dal punto di vista della conoscenza del meccanismo delle reazioni di scambio fra gruppi alchilici legati ad atomi di alluminio diversi, presentava notevole interesse lo stabilire se tali reazioni comportavano o meno una razzizzazione dei gruppi (S) isoamilici.

A tale scopo una soluzione di eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in alluminio-triisobutile, di concentrazione simile a quelle usate per le misure crioscopiche, è stata ossidata con aria ed ossigeno secchi.

In base al rapporto fra alcoli isoamilici ed alcool isobutilico presenti nella soluzione ottenuta, determinato per cromatografia in fase vapore, ed all'attività ottica della soluzione stessa, è stato possibile risalire alla purezza ottica dell'alcool isoamilico derivante dall'ossidazione dei gruppi (S)-2-metil-butilici presenti. Tale purezza ottica risultò solo leggermente inferiore (2-3%)

a quella dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio usato per la esperienza.

Si può quindi concludere che le reazioni di scambio fra gruppi isoamilici ed isobutilici a temperatura ambiente non portano ad una sensibile racemizzazione dei gruppi $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ legati all'alluminio e di conseguenza si deve ammettere che in tali reazioni non sia interinteressato l'atomo di carbonio asimmetrico in posizione β rispetto all'alluminio, in accordo con un meccanismo di reazione del tipo:



PARTE SPERIMENTALE.

1) Reattivi impiegati.

a) Eterato del (+)tris[(S)-2-metil-butil]-alluminio.

Venne preparato a partire dal (—)(S)-2-metil-butanolo-1 secondo quanto da noi precedentemente descritto [1] e fu purificato per distillazione a pressione ridotta.

Nei diversi campioni di eterato usati si determinò il contenuto in alluminio mediante analisi volumetrica con 8-ossichinolina [5]; la percentuale di alluminio, in accordo con quanto precedentemente osservato [1], risultò sempre superiore al teorico.

Eterato ottenuto da 2-metil-butanolo-1 al 94,9% di purezza ottica:

	trov. %:	Al 9,04; 9,14; 9,16; 9,25
per $\text{AlC}_{19}\text{H}_{43}\text{O}$	calc. %:	8,57

Eterato ottenuto da 2-metil-butanolo-1 al 97,4% di purezza ottica:

	trov. %:	Al 8,65; 8,67; 9,09
per $\text{AlC}_{19}\text{H}_{43}\text{O}$	calc. %:	8,57

Per le determinazioni crioscopiche si usarono eterati a purezza ottica minima 85,8% e 91,2%; tali valori furono determinati misurando la rotazione presentata dalle miscele di alcoli amilici ottenuti per ossidazione e successiva idrolisi dell'eterato come precedentemente descritto [1].

b) *Triisobutil-alluminio.*

Il triisobutil-alluminio gentilmente fornito dalla «Montecatini» S.p.A., venne purificato per distillazione a pressione ridotta; esso aveva p. eb. $47^{\circ}\text{C}/1\text{ mm Hg}$.

Il risultato dell'analisi dell'alluminio effettuata mediante precipitazione come 8-ossichinolato [5] su un campione distillato fu il seguente:

	trov. %:	Al	13,44
per $\text{AlC}_{12}\text{H}_{27}$	calc. %:		13,60

L'alluminio-triisobutile presentava un punto di congelamento variabile in dipendenza dell'andamento della distillazione e delle successive manipolazioni; i valori da noi ottenuti, leggermente inferiori all'unico valore ($4,3^{\circ}$) riportato in letteratura [6], risultarono compresi fra $3,8^{\circ}\text{C}$ e 4°C . Tali discrepanze vanno a nostro avviso attribuite a tracce di alluminio-dialchil-monocolato e di alluminio-dialchil-monoidrurio presenti in soluzione.

2) *Modalità seguite nella determinazione della temperatura di congelamento e della temperatura di fusione dell'alluminio-triisobutile e delle sue soluzioni.*

Per le determinazioni crioscopiche venne usata una provetta a fondo piatto munita superiormente di un rubinetto laterale e di un'apertura per l'introduzione in corrente di gas inerte (azoto esente da ossigeno) dei campioni pesati delle sostanze di cui doveva essere determinato il peso molecolare. La provetta crioscopica era chiusa da un tappo di gomma a due fori in uno dei quali era sistemato un termometro di Beckmann e nell'altro una robusta bacchetta di vetro che poteva scorrere a tenuta.

L'alluminio-triisobutile venne distillato direttamente nella provetta usata per le determinazioni; i campioni pesati dell'eterato del (+)tris[(S)-2-metilbutil]-alluminio e dei soluti liquidi usati per la determinazione della costante crioscopica molare dell'alluminio triisobutile si introducevano in fialette di vetro a pareti molto sottili, frantumabili con facilità con la bacchetta di vetro scorrevole. L'agitazione necessaria durante le determinazioni era effettuata con un agitatore magnetico.

Le misure crioscopiche offrono notevoli difficoltà per la particolare natura del solvente che reagisce con grande facilità con l'umidità e con l'ossigeno, e inoltre a causa della bassa velocità di cristallizzazione posseduta dall'alluminio-triisobutile.

Nella massima parte dei casi abbiamo ritenuto perciò opportuno determinare oltre alle temperature di congelamento anche le temperature di fusione dell'alluminio-triisobutile e delle sue soluzioni. Tali misure vennero condotte sostituendo, una volta ottenuta la cristallizzazione del solvente o delle soluzioni, il bagno refrigerante con un bagno avente temperatura di 2° - 3° superiore al punto di congelamento del liquido in esame.

L'abbassamento crioscopico è stato calcolato per differenza fra la media delle temperature di congelamento e di fusione trovate per l'alluminio triisobutile, e la media fra le temperature di congelamento e di fusione trovate per le soluzioni in alluminio-triisobutile. I valori degli abbassamenti crioscopici possono ritenersi approssimati a meno di $\pm 0,25^\circ\text{C}$.

3) *Determinazioni della costante crioscopica del triisobutil-alluminio.*

Vennero usati, come soluti, benzolo, etere etilico, naftalina ed isottano accuratamente disidratati. Tenuto conto delle difficoltà nella misura delle temperature di congelamento, si usarono concentrazioni relativamente elevate tali da dare abbassamenti crioscopici di $2^\circ\text{--}3^\circ\text{C}$.

Nella Tabella II sono riportati i dati relativi alle determinazioni eseguite. In base ai risultati ottenuti si è assunto come valore della costante crioscopica molale dell'alluminio-triisobutile $4,8^\circ\text{C}$ in buon accordo col valore medio di $4,7^\circ\text{C}$ riportato da O. W. Steudel [3].

TABELLA II.

Soluto	Concentrazione molale	ΔT , $^\circ\text{C}$	K $^\circ\text{C}/\text{moli}/1000\text{ g solv.}$
Benzolo	0,3023	1,47	4,86
Etere	0,4408 (1)	2,02	4,58
Naftalina	0,4754	2,30	4,84
Isoottano	0,6239	2,97	4,76

(1) Nel calcolo della concentrazione molale è stato tenuto conto della diminuzione della quantità di solvente presente in seguito alla formazione dell'eterato dell'alluminio-triisobutile.

4) *Ossidazione della soluzione dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in alluminio-triisobutile.*

A 15,74 g di alluminio-triisobutile, contenuti in un palloncino tarato da 100 cm^3 , a due colli, furono aggiunti, sotto azoto secco, 0,97 g di eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio di purezza ottica minima 86,2 %.

Il liquido venne reso omogeneo mediante agitazione magnetica, e dopo 20' fu sottoposto ad ossidazione con aria secca regolando opportunamente il flusso dell'aria e raffreddando il recipiente con ghiaccio. L'ossidazione venne in seguito condotta con ossigeno finché non venne più notato assorbimento di gas; la massa a questo punto era notevolmente viscosa ed aveva acquistato una leggera colorazione gialla.

Sospesa l'ossidazione si idrolizzò cautamente l'alcoolato di alluminio ottenuto con etere umido, e si estrasse con etere. La soluzione eterea, seccata prima su solfato sodico anidro, venne rettificata fino ad eliminazione totale dell'etere e dell'isopentano eventualmente presente.

Il liquido residuo (g 12,57) analizzato per cromatografia in fase di vapore risultò contenere alcool isoamilico ed alcool isobutilico oltre a tracce ($< 1\%$) di impurezze basso bollenti. Il contenuto di alcoli isoamilici determinato per tale via, in base ad una curva di taratura eseguita su miscele di alcool isobutilico e di alcool isoamilico avente purezza ottica del 96% , risultò del $5,9\%$. Il potere rotatorio di tale miscela risultò $\alpha_D^{20} (l = 2) - 0,45^\circ$.

Tale rotazione corrisponde, in base ad una curva di taratura, a quella presentata da una soluzione in alcool isobutilico contenente il $4,96\%$ di alcool isoamilico al $99,57\%$ di purezza ottica.

La purezza ottica dell'alcool isoamilico recuperato dall'ossidazione era quindi dell' 84% ; tenuto conto della purezza ottica dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio impiegato, la racemizzazione massima dei gruppi isoamilici nella reazione di scambio risulta del $2,5\%$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] P. PINO, L. LARDICCI e G. P. LORENZI, «Ann. Chim.», **45**, 1426 (1958).
- [2] K. ZIEGLER, Lectures delivered and abstracts of papers submitted at the International Conference on Co-ordination Chemistry, London 6-11 aprile 1959. Special Publication N. 13, p. 1. The Chemical Society (London) (1959).
- [3] O. W. STEUDEL, Tesi, Techn. Hochschule, Aachen (1957).
- [4] E. KRAUSE e B. WENDT, «Ber.», **56**, 466 (1923).
- [5] J. A. VOGEL, *A textbook of quantitative inorganic Analysis*, p. 371, Longmans, London II Ed. (1951).
- [6] J. E. KNAP, R. E. LEECH, A. J. REID e W. S. TAMPLIN, «Ind. Eng. Chem.», **49**, 875 (1957).

Geologia. — *Sintesi tettonica del gruppo montuoso della Costabella-Valfredda-Ombretta (Dolomiti occidentali)* ^(*). Nota di DANIELE ROSSI, presentata ^(**) dal Corrisp. P. LEONARDI.

Nell'estate del 1958 mi è stato affidato lo studio stratigrafico e tettonico del gruppo montuoso della Costabella-Valfredda-Ombretta, che finora non mai stato oggetto di uno studio dettagliato.

Lo studio tettonico è oramai ultimato e si è rivelato così interessante che trovo opportuno dare di questo una rapidissima sintesi, corredata da uno schizzo tettonico e di una serie di profili geologici, in attesa di approntare un lavoro monografico sulla zona.

Ringrazio vivamente il prof. P. Leonardi per avermi affidato il presente studio e per i consigli elargitimi nella stesura del testo.

La zona si presenta come una fascia allungata da est ad ovest, racchiusa tra le Valli di S. Nicolò, di Contrin e Ombretta a nord, e le Valli di S. Pellegrino e del Biois a sud. Nella parte settentrionale si alza una cresta dirupata, che nel tratto occidentale si presenta allungata da ovest ad est; ad oriente della Cima dell'Uomo tale cresta si dispone secondo WSW-ENE e in prossimità del Passo Ombrettola si sdoppia nei sottogruppi Vernel-Ombretta e Sasso di Valfredda-M. Fop. Nella parte meridionale si stendono ampi ripiani, dolcemente inclinati verso il fondo valle di S. Pellegrino (Campagnazza, Tagnausa, Fuchiade, ecc.).

Nella zona sono rappresentate tutte le formazioni che vanno dai porfidi permiani al Carnico. I livelli più antichi, del Permiano e del Trias inferiore occupano i ripiani meridionali, mentre le dolomie ed i calcari ladino-carnici costituiscono le creste dirupate che caratterizzano tutta la parte settentrionale. La formazione ladino-carnica è quindi la più diffusa della zona in esame; essa rappresenta una formazione costruita, in prevalenza ad alghe, ed è analoga a quella della Marmolada (probabilmente in origine la Marmolada e la Costabella costituivano un'unica scogliera). I calcari e le dolomie di scogliera sono attraversati da qualche neck e da innumerevoli filoni porfiritici (Tavv. I e II) pressoché normali ai banconi e di andamento all'incirca E-W. Solo una piccola parte di questi filoni si continua nei livelli sottostanti e ciò dimostra che essi provengono da zone situate lateralmente e non dal basso. Il numero dei filoni che attraversano la formazione ladino-carnica si riduce verso est e si annulla del tutto nel M. Fop, che costituisce la zolla ladino-carnica più

(*) Il presente lavoro è compreso nel programma delle ricerche geo-paleontologiche condotte dall'Istituto di Geologia dell'Università di Ferrara nella Regione Dolomitica, sotto gli auspicci e col contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

occidentale dell'area esaminata. Ai piedi delle pareti meridionali della Costabella e di Punta di Cadino, tra gli Strati di Livinallongo e la formazione dell'Anisico medio-superiore, vi è un banco porfirítico di spessore variabile: non è ancora stato chiarito se esso rappresenta un filone-strato oppure un banco di lava.

Il Quaternario è formato da fasce e conoidi detritiche che costeggiano la base delle pareti calcareo-dolomitiche, e da imponenti ammassi morenici stadiali, diffusi soprattutto sui ripiani della parte meridionale.

La zona Costabella-Valfredda-Ombretta è compresa tra l'Anticlinale della Marmolada e l'Anticlinale di Bocche e di S. Vito ⁽¹⁾. Nel quadro generale della tettonica della regione dolomitica tale area si deve quindi considerare di depressione tettonica, rispetto alle zone che la costeggiano a nord e a sud.

Nei dettagli sono presenti complicazioni di notevole interesse, come si può vedere dallo schizzo tettonico e dai profili geologici allegati.

L'Anticlinale della Marmolada passa per il Lagusel, per il Passo di S. Nicolò, per i dintorni del Rif. Contrin e per la Val di Contrin. Il Col Ombert fa parte del fianco meridionale dell'Anticlinale della Marmolada, che qui ha subito notevoli dislocazioni, illustrate in dettaglio da Leonardi ⁽²⁾. Al Passo Ombretta l'Anticlinale della Marmolada si presenta come una piega rovesciata a sud, col fianco meridionale stirato e rotto, che ha dato luogo a vari scorrimenti tra cui quello più noto è lo scorrimento della Marmolada ⁽³⁾.

Immediatamente a sud dell'asse dell'Anticlinale della Marmolada, a poche centinaia di metri da quest'ultimo, si stende l'asse di una sinclinale: esso passa per un punto situato tra M. Pecol e q. 2540, per Forca, e per q. 2549 circa. Poco ad oriente di quest'ultimo punto l'asse della sinclinale subisce una brusca torsione in corrispondenza di una faglia subverticale e riprende il solito andamento, dopo circa 500 m., alla base settentrionale dei Lastei di Contrin. Verso oriente l'asse della sinclinale continua alla base settentrionale delle Cime Ombretta e al Passo Ombretta essa non è più riconoscibile, in conseguenza dei ripetuti sovrascorrimenti che hanno colpito tale zona. Questa sinclinale, che si potrebbe chiamare di Forca, è interessata per gran parte del suo corso da linee di dislocazione dirette, vergenti a nord, che hanno determinato uno spostamento a sud della formazione calcarea ladino-carnica rispetto ai sottostanti livelli; la più occidentale di queste linee viene chiamata dal Vardabasso « Linea della Costabella » ⁽⁴⁾.

Una linea analoga separa gli Strati di Livinallongo della cima del Col Ombert dal calcare anisico dello stesso: qui sembra che gli Strati di Livi-

(1) P. LEONARDI, *Schema tettonico della regione dolomitica veneto-tridentina*. Ist. Geol. R. Univ. Padova, p. 8 (1943).

(2) P. LEONARDI, *Novità geopaleontologiche dolomitiche*, « L'Universo », A. XXVIII, n. 6 (1948).

(3) P. LEONARDI, op. cit., p. 8 (1943).

(4) S. VARDABASSO, *Profili geologici sopra il territorio eruttivo di Predazzo e Monzoni nelle Dolomiti del Trentino*. Padova (1931).

nallongo si siano scollati, in conseguenza del raccorciamento da cui sono stati colpiti più a sud, in prossimità di q. 2549.

Le zolle calcareo-dolomitiche ladino-carniche a sud dell'asse della sinclinale ora descritto immergono verso NNW con una inclinazione media di 40° circa. Tali zolle rivelano una tipica struttura a scaglie embriciate.

Ad occidente della Cima dell'Uomo questa struttura è resa molto chiara grazie a pochi lembi di Strati di Livinallongo che accompagnano alla base le scaglie settentrionali nel loro scorrimento sopra le scaglie meridionali (Tav. I). Ad oriente della Cima dell'Uomo invece la mancanza di livelli chiaramente identificabili, qual'è ad esempio il Piano di Livinallongo, rende più difficile l'identificazione delle varie scaglie tettoniche.

Il complesso delle Cime Ombretta è separato dalla Vedretta del Vernale per mezzo di una depressione allungata in senso all'incirca E-W (Tav. III, fig. 1) la quale sarebbe difficilmente spiegabile se non si ammettesse una sua origine tettonica. Tale depressione precipita verso ovest, per mezzo di un gradino roccioso, nel vallone scendente al Rif. Contrin dal Passo di Ombrettola; lungo il gradino è possibile avere più chiari segni di una ripetizione di serie, poiché i banconi settentrionali tendono a inerparsi in leggera discordanza su quelli meridionali.

Una analoga linea di sovrascorrimento si può osservare lungo un canale che incide la parete sud del Sasso Vernale e un'altra ancora si può segnare poco più a sud di questa, in prossimità del fondovalle di Ombrettola. Quest'ultima si divide a sud-ovest in due rami. Uno di questi passa poco a sud del Passo Ombrettola, continua attraverso il Passo delle Cirelle, per separare infine il Sasso di Tasca dalla Cima dell'Uomo; il rigetto verticale in quest'ultimo tratto è esattamente calcolabile, per la presenza di Strati di Livinallongo al letto e al tetto della linea di dislocazione e si aggira sui 250 metri. L'altro ramo passa per la depressione tra la Cima di Ombrettola e il Sasso di Valfredda, e scompare nel vallone detritico che scende a Fuchiade.

Gli scorrimenti orientali convergono verso est allo sbocco della Val Ombrettola nella Val Ombretta, e nella zona di convergenza sembrano terminare.

Alcuni scorrimenti che hanno colpito la formazione ladino-carnica, meglio alcuni tratti di questi, sono stati descritti già in lavori precedenti. Una parte di questi figura anche nella carta geologica del territorio di Predazzo e Monzoni di Vardabasso ⁽⁵⁾. Il tratto più meridionale di una delle due linee passanti per la Valle Ombrettola, è raffigurato pure nello schizzo tettonico della Regione della Marmolada di Cornelius H. P. e Cornelius-Furlani M. ⁽⁶⁾. Lo scorrimento passante tra la Cima di Laste e la Costabella

(5) S. VARDABASSO, *Carta Geologica del territorio eruttivo di Predazzo e Monzoni nella Dolomiti di Fiemme e di Fassa*, scala 1:25.000, R. Scuola d'Ingegn. Padova (1930).

(6) H. P. FURLANI e M. CORNELIUS-FURLANI, *Ueber die Tektonik der Marmoladagruppe (Südtirol)*, «N. Jahrb. für Miner., Geol. Paläont.», Bd. LVI, Abt. B. (1927).



La formazione ladino-carnica di q. 2687 della Costabella (a sinistra), percorsa da filoni subparalleli, e delle Punte dell'Ort (a destra). La q. 2687 è separata dalle Punte dell'Ort per mezzo di un piano di scorrimento che passa per la cresta. Il pendimento a destra di questo è visibile un lembo di Strati di Livinallongo raddrizzati. Sullo sfondo la Vallaccia.



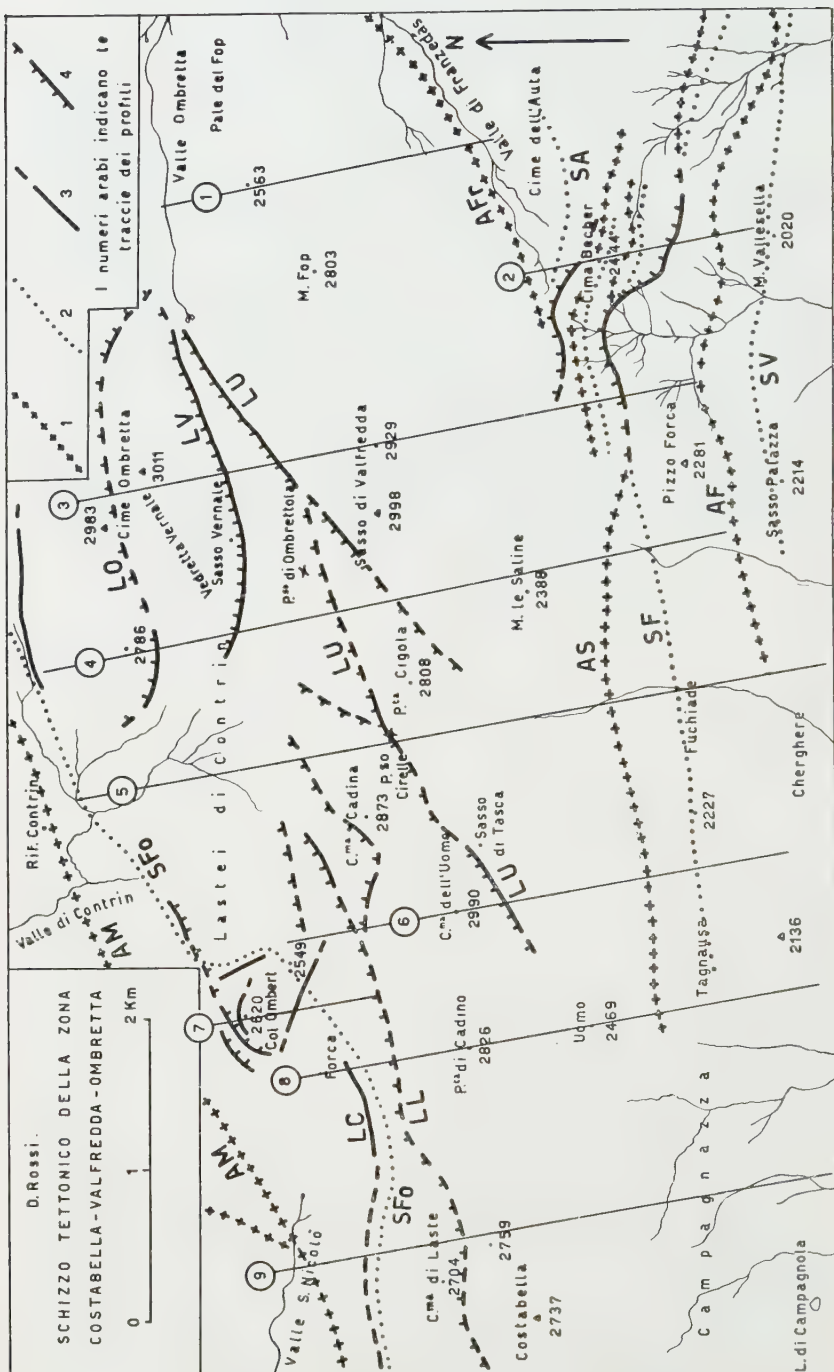
La Cima di Laste (a sinistra) e la cresta della Costabella (a destra), di calcari e dolomie ladino-carnici inclinati verso NNW verso sinistra.
La Cima di Laste è sovrascorsa sulla Costabella e il piano di scorrimento corrisponde al vallone ghiainoso al centro della fotografia. Sono visi-
bili numerosi filoni di porfirite paralleli tra loro e inclinati verso destra.



Fig. 1. – A destra le propaggini del Sasso Vernale, in secondo piano le Cime Ombretta, sullo sfondo il Vernel. L'Ombretta è separata dal Vernale per mezzo di una depressione ricoperta da ghiaioni a nord e dalla Vedretta del Vernale a sud. Tale depressione corrisponde ad una linea di sovrascorimento, per la quale l'Ombretta è sovrascorsa sul Vernale.

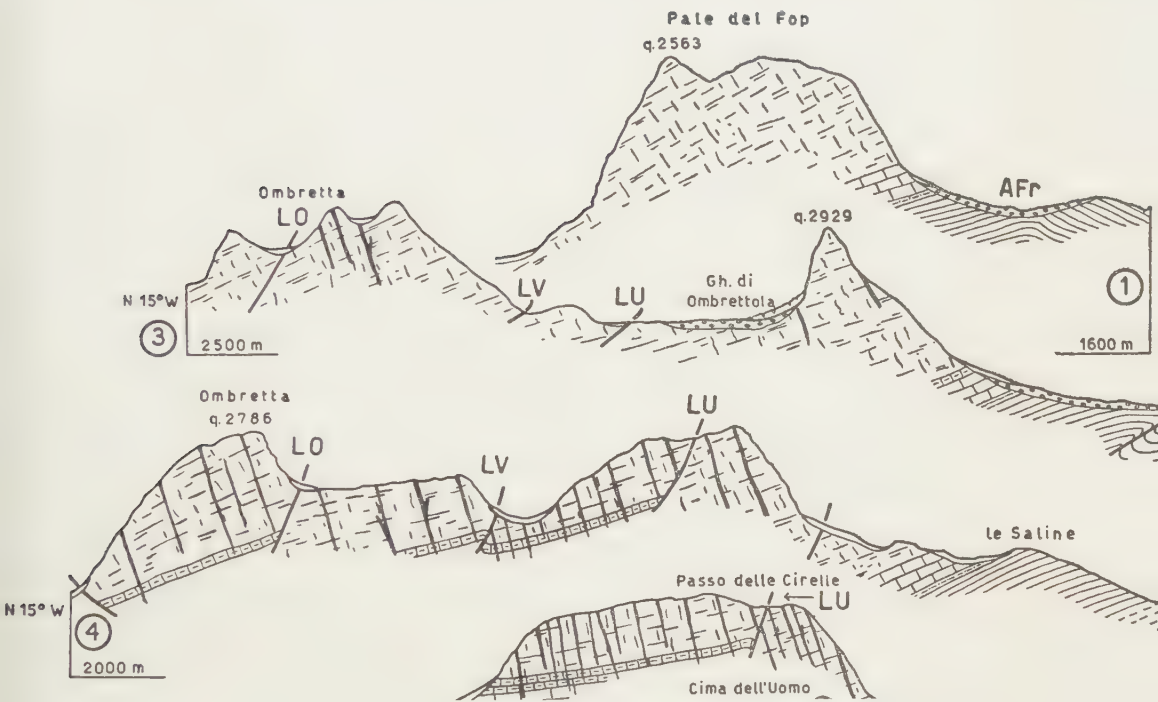


Fig. 2. – Testata della Valle del torrente Gavone, vista da Col Bechèr. Piega nel Werfeniano con vergenza a sud (a sinistra della fotografia).



DANIELE ROSSI

PROFILI GEOLOGICI ATTRAVERSO
COSTABELLA-VALFREDDA-OMBRETTA (DOL



stato già riportato e descritto sia da Vardabasso ⁽⁵⁾, come dalla Ogilvie Gordon ⁽⁷⁾.

A sud delle zolle ladino-carniche si stendono le erodibili formazioni del Trias inferiore e del Permiano superiore (« Formazione a Bellerophon »). Qui in alcune sezioni naturali che interrompono la dolcezza dei ripiani è possibile osservare una struttura a pieghe, rovesciate verso sud (Tav. III, fig. 2) e spesso passanti a scorrimenti veri e propri, come è già stato chiaramente dimostrato da Castiglioni ⁽⁸⁾.

Più a sud ancora si entra nell'area delle Arenarie di Val Gardena e dei porfidi, piegati in una anticlinale assai depressa (Anticlinale di Bocche).

Non sono molto chiare le relazioni che legano lo stile tettonico complesso della serie triassica e della formazione « a Bellerophon » con lo stile assai più semplice dell'area dei porfidi permiani: queste relazioni potranno forse essere chiarite in futuro, per mezzo di ulteriori ricerche, già in programma.

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE IV E V

1 = Anticlinale; 2 = Sinclinale; 3 = linee di dislocazione dirette o subverticali; 4 = linee di dislocazione inverse.

AM = Anticlinale della Marmolada; LC = Linea della Costabella; Sfo = Sinclinale di Forca; LL = Linea di Laste; LO = Linea di Ombretta; LV = Linea del Vernale; LU = Linea di Cima dell'Uomo; AFr = Anticlinale di Franzedàs; SA = Sinclinale dell'Auta; AS = Anticlinale di Le Saline; SF = Sinclinale di Fuchiade; AF = Anticlinale di M. Forca; SV = Sinclinale di Vallesella.

(N. B. — Il profilo 2 è tratto da un profilo del Castiglioni, 1926).

(7) M. M. OGILVIE GORDON, *The geological structure of Monzoni and Fassa*, Edimburgh (1902-1903).

(8) B. CASTIGLIONI, *Note tettoniche sulla Valle del Biois (Alpi Dolomitiche)*, « Atti Acc. Scient. Ven.-Trent.-Istr. », vol. XVII (1926).

Zoologia. — *Citotassonomia del genere Ophryotrocha (Annelida, Polichaeta)* (*). Nota di UMBERTO PARENTI, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

L'*Ophryotrocha puerilis* è stata oggetto da tempo di ricerche approfondite sul determinismo sessuale ⁽¹⁾ e pertanto ho ritenuto opportuno riprendere lo studio kariologico di questa specie che recentemente è risultata distinta nelle due sottospecie geografiche *O. puerilis puerilis* del Mediterraneo ed *O. puerilis siberti* dell'Atlantico ⁽²⁾.

Ho anche preso in esame una nuova specie di *Ophryotrocha* che verrà tra breve descritta da Bacci e La Greca e che attualmente viene allevata nell'Istituto di Zoologia di Modena in ceppi provenienti da Livorno.

Le prime notizie sulla kariologia di *Ophryotrocha puerilis* risalgono al Korschelt ⁽³⁾ che, studiando la gametogenesi, giunse a stabilire negli ovogoni un corredo di cromosomi uguale a quattro che si ritroverebbe anche nelle cellule somatiche. Lo stesso autore ammise peraltro la presenza di due tipi di cellule somatiche rispettivamente con quattro ed otto cromosomi. Si trattava di *Ophryotrocha* provenienti dal Mediterraneo e quindi appartenenti alla sottospecie *puerilis puerilis* s. str.

La specie attirò l'interesse di altri citologi fra cui Gregoire e Deton ⁽⁴⁾ e gli Schreiner ⁽⁵⁾ i quali ripresero in esame il problema e dimostrarono la presenza di un numero cromosomico somatico invariabilmente non inferiore ad otto.

I risultati di Korschelt vennero poi stranamente confermati da Dehorne ⁽⁶⁾. Nel 1933 Huth ⁽⁷⁾ riprese in mano la questione e confermò definitivamente la presenza in *Ophryotrocha puerilis* del Mediterraneo di un corredo diploide di otto cromosomi e contemporaneamente effettuò lo studio kariologico di due nuove specie dello stesso genere, la *Ophryotrocha Hart-*

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia ed Anatomia comparata della Università di Modena.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

(1) M. HARTMANN e W. HUTH, «Zool. Jahrb.», vol. 56, 389-439 (1936); M. HARTMANN e G. LEWINSKY, «Zool. Jahrb.», vol. 60, 1-12 (1940); G. BACCI, «Experientia», vol. 7, 222-224 (1951); «Pubbl. Staz. Zool. Napoli», vol. 26, 110-137 (1955); «Rend. Acc. Naz. Lincei», vol. 26 (in corso di stampa) (1959).

(2) G. BACCI e M. LA GRECA, «Boll. Zool.», vol. 20, 93-98 (1953).

(3) E. KORSCHULT, «Zeitschr. wiss. Zool.», vol. 60, 543-689 (1895).

(4) V. GREGOIRE e W. DETON, «La Cellule», vol. 23, 112-137 (1906).

(5) A. e K. E. SCHREINER, «Anat. Anz.», vol. 29, 465-479 (1906).

(6) A. DEHORNE, «Zool. Anz.», vol. 36, 209-222 (1910).

(7) W. HUTH, «Z. Zellforsch. u. mikr. Anat.», vol. 20, 309-381 (1933).

manni di Plymouth e la *Ophryotrocha gracilis* di Helgoland, ambedue con un corredo aploide di cinque cromosomi.

In questa serie abbastanza numerosa di lavori è stato impossibile trovare descrizioni kariologiche complete e soprattutto figure soddisfacenti di piastre metafasiche a parte un disegno alquanto primitivo degli Schreiner che si riferisce a due mitosi ovogoniali.

Questa deficienza è dovuta al fatto che l'interesse dei ricercatori era rivolto principalmente a problemi kariologici ormai superati e che il metodo delle sezioni consentiva raramente di ottenere piastre metafasiche bene studiabili.

Nel corso di questa ricerca ho utilizzato embrioni di *Ophryotrocha puerilis puerilis* ed *O. puerilis siberti* ottenuti da ceppi rispettivamente di Livorno e Roscoff e di *Ophryotrocha* sp. proveniente da Livorno ed allevata nello stesso Istituto.

Gli embrioni, utilizzati in uno stadio piuttosto avanzato della segmentazione, sono stati colorati con acetocarminio e schiacciati a piccoli gruppi in preparati lutati non permanenti.

Ho esaminato separatamente e confrontato preparati delle due sottospecie di *Ophryotrocha puerilis* allo scopo di constatare se esistessero differenze apprezzabili nella struttura dei cromosomi metafasici dato che Bacci e La Greca nel 1953 avevano dimostrato che gli embrioni risultanti da incroci tra individui delle due sottospecie geografiche degenerano precocemente, fatto da me nuovamente controllato. Ambedue le sottospecie presentano un corredo cromosomico diploide di otto cromosomi così distribuito:

A) Una coppia di cromosomi a costrizione primaria praticamente mediana. È la coppia più lunga misurando in *O. puerilis puerilis* 6,6 μ (braccio più lungo 3,6 μ , braccio più corto 3 μ) ed in *O. puerilis siberti* 6,8 μ (braccio più lungo 3,6 μ , braccio più corto 3,2 μ).

B) Una coppia di cromosomi a costrizione primaria mediana. La lunghezza di questa coppia, uguale a 5,2 μ nella sottospecie mediterranea (lunghezza delle braccia 2,6 μ) ed a 6,4 μ nella sottospecie dell'Atlantico (lunghezza delle braccia 3,2 μ) è di poco inferiore a quella della coppia precedente.

C) Una coppia di cromosomi a costrizione primaria submediana, lunga quasi quanto la coppia B. In entrambe le sottospecie della *Ophryotrocha puerilis* la lunghezza della coppia è infatti di 5,6 μ (braccio più lungo 3,2 μ , braccio più corto 2,4 μ). Il rapporto tra le braccia è di 1,3.

D) Una coppia di cromosomi a costrizione praticamente mediana. È la coppia più corta dell'intero corredo cromosomico misurando in *O. puerilis puerilis* 4,6 μ (braccio più lungo 2,4 μ , braccio più corto 2,2 μ) ed in *O. puerilis siberti* 4,8 μ (braccio più lungo 2,8 μ , braccio più corto 2 μ).

Da questi dati è possibile ricavare che la lunghezza dei cromosomi delle due sottospecie è compresa fra 4,4 e 6,8 μ circa (fig. 1 n. t., a e b).

Le misurazioni medie riportate sono state effettuate su piastre con cromosomi in stato di massima contrazione come quelle documentate nelle

figure 1 e 4 della tavola. Le differenze tra le lunghezze dei cromosomi delle coppie che per le loro particolari caratteristiche si corrispondono nei carioogrammi delle due sottospecie di *Ophryotrocha puerilis* non hanno alcun valore discriminante in quanto possono rientrare nei limiti degli errori di osservazione e possono anche dipendere da lievi differenze nel grado di contrazione delle piastre metafasiche studiate.

Per le due sottospecie è stata osservata una certa tendenza all'appaiamento dei cromosomi omologhi, specialmente rilevabile in talune delle piastre riprodotte (Tav. I, figg. 1-2, 4-5). Le piastre di metafasi somatiche di *Ophryo-*



Fig. 1. - Riproduzione grafica delle microfotografie 1, 4 ed 8, della Tav. I.

- a) piastra metafasica di *Ophryotrocha puerilis puerilis*.
- b) piastra metafasica di *O. puerilis siberti*.
- c) piastra metafasica di *Ophryotrocha* n. sp.

trocha puerilis puerilis da me riscontrate corrispondono alla figura data dagli Schreiner per la mitosi ovogoniale della stessa sottospecie. Nella fig. 3 della tavola è rappresentata una anafase della sottospecie del Mediterraneo. Le figg. 10, 11 e 12 mostrano infine stadi diversi di un processo di endomitosi in *O. puerilis siberti* dai quali si può ricavare un quadro esatto delle lunghezze relative delle braccia dei singoli cromosomi. Nella fig. 11 manca un cromosoma della coppia con costrizione primaria mediana, slittato fuori della piastra durante lo schiacciamento e non compreso per questo motivo nella microfotografia.

La tecnica fino ad ora adottata non mi ha permesso di accertare l'esistenza di minute differenze nella struttura cromosomica delle due sottospecie.

L'esame di *Ophryotrocha* n. sp. ha rilevato un corredo cromosomico diploide di sei cromosomi (fig. 1 n. t., c) così distribuito:

A) Una coppia di cromosomi a costrizione primaria submediana. È la coppia più lunga del corredo di questa specie misurando $8,8 \mu$ (braccio più lungo $5,2 \mu$, braccio più corto $3,6 \mu$).

B) Una coppia di cromosomi a costrizione primaria praticamente mediana. La lunghezza di questa coppia, uguale a $8,6 \mu$ (braccio più lungo $4,4 \mu$, braccio più corto $4,2 \mu$) è di poco inferiore a quello della coppia precedente.

C) Una coppia di cromosomi con costrizione primaria submediana. La lunghezza di questa coppia è inferiore a quella delle coppie A e B essendo uguale a $7,8 \mu$ (braccio più lungo $4,4 \mu$, braccio più corto $3,4 \mu$).



Figg. 1 e 2: piastre metafasiche di *Ophryotrocha puerilis puerilis*. Fig. 3: anafase di *O. puerilis puerilis*.
Figg. 4-6: piastre metafasiche di *O. puerilis siberti*. Figg. 7-9: piastre metafasiche di *Ophryotrocha* n. sp.
Figg. 10-12: stadi diversi di un processo di endomitosi in *O. puerilis siberti*. (Ingr. 1300 X)

La *Ophryotrocha* n. sp. possiede quindi un corredo cromosomico diverso non solo da quello di *O. puerilis*, ma da quello delle altre specie del genere finora studiate cariologicamente. Ciò è in accordo con le profonde differenze morfologiche e quindi tassonomiche che Bacci e La Greca stanno mettendo in evidenza nell'esame di questa nuova entità sistematica.

La situazione citotassonomica del genere *Ophryotrocha* è quindi la seguente:

<i>Ophryotrocha puerilis</i> ssp. <i>puerilis</i> e ssp. <i>siberti</i>	: $2n = 8$
<i>Ophryotrocha Hartmanni</i> ed <i>O. gracilis</i>	: $2n = 10$
<i>Ophryotrocha</i> n. sp. di Livorno	: $2n = 6$

Genetica. — *Dati sulla genetica dei gruppi gamma-globulinici nell'Uomo.* Nota II (*) di MATTEO ADINOLFI, ACHILLE MARONE FRANCO OLIVELLI, PIETRO POLOSA e MARCELLO SINISCALCO, presentata (**) dal Corrisp. G. MONTALENTI.

Nella Nota precedente (Adinolfi et al. 1959) [1] è stato descritto il nuovo esempio di polimorfismo proteico geneticamente controllato, individuato nel 1956 da Grubb e Laurell [2] nelle frazioni gamma-globuliniche del plasma umano.

Queste varianti gamma-globuliniche sono state scoperte quasi contemporaneamente alle varianti aptoglobuliniche (Smithies, 1955) [3] ma a differenza di queste ultime classi di plasma-proteine esse sono individuali solo indirettamente per mezzo di una complessa tecnica immunologica, che si fonda essenzialmente su di una reazione specifica di agglutinazione-inibizione.

Era noto da qualche tempo che alcuni sieri di pazienti con artrite reumatoide sono capaci di agglutinare emazie umane Rh+ sensibilizzate con anticorpi incompleti anti-Rh. Nel 1956 Grubb e Laurell [2] si accorsero che questa reazione poteva essere inibita dal siero di circa il 60% degli individui adulti di ambo i sessi della popolazione svedese.

Essi riuscirono inoltre a dimostrare che il « fattore inibente » è identificabile in una frazione gammaglobulinica e che esso rappresenta una caratteristica ereditaria trasmissibile secondo un meccanismo mendeliano semplice.

La Tabella I riassume le reazioni di agglutinazione-inibizione e la ipotesi genetica di Grubb con la classificazione dei genotipi e fenotipi gamma-globulinici.

Per concludere questa premessa bibliografica riferiremo che Harboe e Lundevall [4, 5] hanno individuato un siero tipo artrite reumatoide capace di reagire con i sieri di individui $Gm(a-)$ e con i $Gm(a+)$ eterozigoti ed hanno pubblicato dati che lasciano prevedere la esistenza di un terzo allelomorfo al locus Gm .

Altro dato fondamentale è che i neonati alla nascita hanno sempre un fenotipo Gm uguale a quello della madre, verso il secondo mese sono tutti $Gm(a-)$ e solo verso la fine del settimo mese manifestano il fenotipo definitivo [7, 8, 9]. La sostanza Gm sarebbe inoltre assente nella secrezione lattea (Grubb, 1959; Lawler, 1960) [9, 10].

(*) Ricerche eseguite con un contributo della Rockefeller Foundation (New York) e del C.N.R. all'Istituto di Genetica della Università di Napoli e dirette dal prof. M. Siniscalco. I dati di cui alla presente Nota sono stati comunicati alla 5ª Riunione dell'Associazione Genetica Italiana, svoltasi in Napoli il 22-24 ottobre 1959.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Come abbiamo già riportato in precedenti comunicazioni (Adinolfi et al., 1959; Siniscalco, 1959) [I, 11] la frequenza dei $Gm(a+)$ è sorprendentemente omogenea in tutte le popolazioni europee finora esaminate e cioè intorno al 60% con unica eccezione per l'Italia che sembra presentare la più bassa frequenza di $Gm(a+)$ con punte minime nelle provincie di Ferrara e Nuoro.

TABELLA I.

Reazione normale				Sistema Gm	
Siero tipo artrite reumatoide	+	Emazie sensibilizzate	= agglutinaz.	Fenotipo	Genotipo
<i>Azione del Siero umano</i>					
Siero tipo artrite reumatoide	+	Siero umano normale	+ Emazie sensibilizzate = agglutinaz. <i>inibita</i>	$Gm(a+)$	Gm^a/Gm^a Gm^a/Gm
Siero tipo artrite reumatolde	+	Siero umano normale	+ Emazie sensibilizzate = agglutinaz. <i>presente</i>	$Gm(a-)$	Gm/Gm

I dati relativi al materiale familiare da noi raccolto in Italia (Adinolfi et al., 1959, Tabelle III-IV-V-VI-VII [I]) sono in buon accordo con la ipotesi monofattoriale di Grubb e Laurell e dimostrano che i vari tipi di incrocio si presentano nella generazione parentale con frequenze compatibili con quelle attese per l'equilibrio secondo la legge di Hardy-Weinberg.

Il locus Gm sembra inoltre segregare indipendentemente, nelle famiglie studiate, dai loci per i gruppi sanguigni, la talassemia e le aptoglobine, sebbene il confronto con il sistema P richieda ulteriori ricerche.

CONTRIBUTO SPERIMENTALE.

Ulteriori dati sulla distribuzione dei tipi Gm in Italia.

La raccolta dei dati popolazionistici dei tipi Gm in Italia è stata estesa a diverse provincie ed ulteriormente accresciuta in quelle già esaminate. Il quadro generale resta quello segnalato precedentemente (Tabella II) sebbene i dati della provincia di Catania mostrino una distribuzione del sistema Gm pressoché identica a quella delle altre provincie europee.

Viene inoltre confermato il rilievo delle più basse frequenze del fenotipo ($Gm(a+)$) nelle popolazioni sarde.

GENOTIPO Gm E MALATTIE.

L'influenza delle alterazioni patologiche, come le ipo- e le iper-gammaglobulinemie sul sistema Gm non sono state sufficientemente chiarite per quanto sembri che la prima condizione possa determinare la scomparsa della

attività inibente del siero di individui $Gm(a+)$ mentre la seconda non determini necessariamente la comparsa del fattore inibente gamma-globulinico in individui $Gm(a-)$ (Grubb e Laurell, 1956; Podliachouk et al., 1958; Grubb 1959) [2, 12, 9].

TABELLA II.

Distribuzione dei Gruppi Gm in alcune località italiane.

Località	N° indiv. esamin.	$Gm(a+)$	$Gm(a-)$	$Gm(a+)$ %	Frequenze geniche		
					Gm^a	Gm	e. s. \pm
VERCELLI	109	51	58	46,8	0,24	0,76	0,033
COLOGNA (Prov. Ferrara) .	185	70	115	37,8	0,21	0,79	0,023
NAPOLI	84	34	50	40,5	0,23	0,77	0,035
ATENA (Prov. Salerno) . .	73	34	39	46,5	0,27	0,73	0,040
CATANIA	190	122	68	64,2	0,41	0,59	0,029
GALTELLI (Prov. Nuoro) . .	102	32	70	31,4	0,17	0,83	0,028
CABRAS (Prov. Cagliari). . .	97	33	64	34 -	0,19	0,81	0,029

Abbiamo da qualche tempo iniziato la ricerca di eventuali correlazioni tra fenotipi Gm e malattie. Da un collettivo di dati raccolti da Silvestroni e Bianco [1] in provincia di Ferrara, si rileva che i fenotipi del sistema Gm sono distribuiti indipendentemente dalla talassemia (Tabella III).

TABELLA III.

Distribuzione dei gruppi Gm in Individui normali e talassemici nella Provincia di Ferrara (Cologna).

	$Gm(a+)$	$Gm(a-)$	
Normali	131 (124,3)	210 (216,7)	341
Talassemici	32 (38,7)	74 (67,3)	106
	163	284	447

$$\chi^2 = 2,40 \quad \text{g. l.} = 1 \quad P < 0,10$$

La frequenza del fenotipo $Gm(a+)$ in un gruppo di donne affette da neoplasie dell'utero e della mammella è invece significativamente più elevata che nella popolazione di controllo (Tabella IV). La frequenza del fenotipo $Gm(a+)$ si aggira infatti intorno al 64,8 nelle donne affette da neoplasia contro il 40,5 del controllo.

TABELLA IV.

Distribuzione dei gruppi Gm in individui normali (I) ed in donne affette da neoplasie (II).

	$Gm(a+)$	$Gm(a-)$	
Gruppo I	34 (43,3)	50 (40,7)	84
Gruppo II	46 (36,7)	25 (34,3)	71
	80	75	155
$\chi^2 = 9,36 \quad g. l. = 1 \quad P < 0,01$			

Non siamo ancora in grado di precisare se gli individui $Gm(a+)$ presentano effettivamente un più elevato coefficiente di morbidità per i tumori oppure se lo stato morbosso sia capace di modificare il fenotipo del sistema Gm . Indagini su base familiare sono in corso per chiarire questo interessante aspetto del problema.

Dati biochimici e immunologici relativi al sistema Gm.

Dai recenti contributi pubblicati da Grubb risulta che la sostanza Gm non viene inattivata con il calore ($63^\circ C$) o dal trattamento con il periodato di K e con composti sulfidrilici (2 mercaptoetanolo e etilmercaptano), mentre viene completamente distrutta dalla papaina. La natura chimica della sostanza Gm e il meccanismo immunologico che ne permette l'individuazione sono tuttora oscuri. Ciò è d'altronde comprensibile dal momento che ancora oggi solo in linea ipotetica le reazioni dei test diagnostici per l'artrite reumatoide sono interpretate come reazioni tra un antigene e un anticorpo e l'agglutinazione delle emazie Rh positive sensibilizzate con anticorpi incompleti ad opera di un siero tipo artrite reumatoide è ritenuto dal Grubb simile alla reazione di Coombs in mezzo albuminoideo.

Se tale ipotesi fosse giusta ne deriverebbe per conseguenza la possibilità di identificare il fattore inibente in una sostanza a potere antigene capace di adsorbire gli anticorpi presenti in un siero tipo artrite reumatoide. In tal

caso dovremmo attenderci reazioni post-trasfusionali ogni qualvolta del plasma *Gm* (*a* +) viene trasfuso in individui con siero tipo artrite reumatoide. Ciò in effetti non si è mai verificato anche quando il siero del recettore era capace di agglutinare ad alto titolo, a 37°C, emazie Rh positive sensibilizzate (Grubb, 1958) [13]. Neppure la introduzione per via intradermica di siero *Gm* (*a* +) in questi stessi pazienti ha mai provocato reazioni locali a tipo allergico.

Poiché evidenti appaiono le correlazioni tra la metodica rivelatrice il polimorfismo del sistema *Gm* e le tecniche immunologiche recentemente introdotte nella pratica clinica per le diagnosi delle malattie reumatiche croniche, abbiamo ritenuto utile un confronto tra sistema *Gm* e fattori plasmatici proteici che inibiscono altri testi diagnostici per l'artrite reumatoide.

In precedenza erano già state riferite osservazioni sulla inibizione delle reazioni diagnostiche per l'artrite reumatoide da parte dei sieri normali umani. Heller et al. 1954 [14] avevano infatti notato che undici sieri normali, su un totale di ventotto sieri umani da loro esaminati, inibivano l'agglutinazione positiva del test di Heller. Svartz e Schlossmann (1955), anche Ziff et al. 1956 [15, 16] avevano avuto modo di osservare fenomeni analoghi per il test di Waaler-Rose. La incostanza dei risultati acquisiti e la mancanza di una impostazione genetica non permise a questi Autori di conseguire risultati utili.

Nella presente indagine è stata ricercata in primo luogo una eventuale correlazione tra sostanza *Gm* e fattore inibente il test di Heller; questo test diagnostico si basa sulla proprietà che presentano alcuni sieri di pazienti affetti da artrite reumatoide di agglutinare emazie di pecora sensibilizzate con dosi non agglutinanti di emolisine di coniglio anti-globuli rossi di pecora.

Nel materiale da noi esaminato è stato possibile confermare l'esistenza di sieri che inibiscono il test di Heller ma questo fattore inibente, che sembra anche essere legato ad una frazione gamma-globulinica, non è inattivato dal calore (63°C) e non è per nulla correlato con il fenotipo *Gm*.

Un analogo confronto è stato eseguito anche fra fenotipi *Gm* e fattore inibente del test diagnostico per l'artrite reumatoide descritta da Plotz 1957 [17]. Olivelli (1959) [18] aveva infatti osservato che circa il 60% dei sieri umani normali inibiscono l'agglutinazione del test al lattice-globulina per l'artrite reumatoide. Dalle nostre osservazioni preliminari risulta che anche questo fattore inibente è indipendente dal fenotipo *Gm*.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] M. ADINOLFI, I. BIANCO, C. GILES, B. LATTE, E. SILVESTRONI, M. SINISCALCO, questi « Rendiconti » 26, 818, (1959).
- [2] R. GRUBB, A. B. LAURELL, « Acta Path. Microb. Scand. », 39, 390 (1956).
- [3] O. SMITHIES, « Nature », 180, 1482 (1957).
- [4] M. HARBOE, « Nature », 183, 1468 (1959).
- [5] M. HARBOE, J. LUNDEVALL, « Acta Path. Microb. Scand. », 45, 357 (1959).

- [6] J. MOULLEC, R. KHERUMIAN, E. SUTTON, P. E. ESPAGNON, « *Revue Hémat.* », *II*, 512 (1956).
- [7] R. BRÖNNESTAM, S. B. NILSSON, « *Vox Sang.* », *2*, 316 (1957).
- [8] P. LINNETT-JEPSEN, « *Acta Haematol.* », *20*, 903 (1958).
- [9] R. GRUBB, in « *Biochemistry of Human Genetics* » Ciba Foundation Symposium, Londra 1959, pp. 264-273.
- [10] D. LAWLER, « *Immunology* » (in press).
- [11] M. SINISCALCO, in « *Biochemistry of Human Genetics* », Ciba Foundation Symposium, Londra 1959, pp. 274-275.
- [12] J. H. VAUGHAM, R. A. GOOD, « *Arthritis and Rheumatism* », *I*, 99 (1958).
- [13] R. GRUBB, « *Acta Path. Microb. Scand.* », *39*, 195 (1956).
- [14] G. HELLER, S. A. JACOBSON, M. H. KALODUY, W. M. KAMMERER, « *J. Immunol.* », *72*, 66 (1954).
- [15] P. M. ZIFF, P. BROWN, J. LOSPALUTTO, J. BADIN, C. MACEWEN, « *Am. J. Med.* », *20*, 500 (1956).
- [16] N. SVARTZ, K. SCHLOSSMAN, « *Ann. Rheumat. Dis.* », *14*, 191 (1955).
- [17] C. PLOTZ, J. M. SINGER, « *Am. J. Med.* », *21*, 893 (1957).
- [18] F. OLIVELLI, « *Riv. Emot. Immunot.* », *5*, 425 (1958).

Fisiologia. — *Elettromiografia del diaframma durante sforzi inspiratori, espiratori ed espulsivi* (*) Nota di EMILIO AGOSTONI, GIUSEPPE SANT'AMBROGIO e HERNANDO DEL PORTILLO CARRASCO (**) presentata (***) dal Socio R. MARGARIA.

Durante prove di massima pressione espiratoria e soprattutto di massima pressione espulsiva esiste un netto gradiente pressorio addomino-toracico (Agostoni e Rahn, 1960); questo gradiente di pressione transdiaframmatica esiste a diversi valori di espansione toracica.

A volume polmonare medio è presumibile che il diaframma non sia passivamente disteso; l'esistenza di un gradiente di pressione transdiaframmatica induce quindi a supporre che il diaframma in queste condizioni sia contratto. Ciò del resto, limitatamente alla manovra espulsiva, era generalmente accettato anche senza diretta evidenza sperimentale: si ritiene infatti che nell'azione di « torchio addominale » il diaframma si contragga sinergisticamente con i muscoli della parete addominale. Un notevole gradiente pressorio addomino-toracico è stato messo in evidenza anche alla fine della espirazione forzata quando il soggetto tenti di espellere ancora dell'aria o comunque di fare una pressione positiva [1]. In queste condizioni in cui il volume polmonare raggiunge il suo minimo valore fisiologico il diaframma è presumibilmente disteso, ed è verosimile che in tal caso si trovi in stato di elevata attività tonica.

In questo lavoro si è studiata l'attività elettrica del diaframma a diversi valori di pressione endopolmonare negativa e positiva, quali si hanno compiendo atti inspiratori ed espiratori a vie aeree chiuse, e durante la manovra espulsiva. Queste manovre erano eseguite a volume polmonare di rilasciamento (corrispondente alla fine di una espirazione normale) ed a volume polmonare minimo (corrispondente alla fine di un'espirazione forzata). L'attività elettrica del diaframma è stata rilevata mediante derivazione bipolare per via esofagea e registrata su un oscillografo a raggi catodici a doppia traccia, seguendo la tecnica descritta in una precedente nota (Agostoni e coll., 1960). Le pressioni esistenti nell'apparato respiratorio nelle diverse manovre erano rilevate mediante un trasduttore meccanico-elettrico a variazioni di capacità. I segnali del trasduttore erano amplificati ed inviati alla seconda traccia dell'oscillografo a raggi catodici. Nelle prove in cui la pressione negli alveoli era necessariamente zero (sforzo espiratorio e manovra espulsiva a volume

(*) Dall'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Milano.

(**) Indirizzo permanente: Istituto di Fisiologia - Università Nazionale di Colombia, Bogotá - Colombia.

(***) Nella seduta del 12 marzo 1960.

polmonare minimo) la manovra, che non poteva essere segnalata dalla variazione della pressione endopolmonare, era segnalata sull'oscillografo mediante un dispositivo azionato dal soggetto.

a) *Volume toraco-polmonare di rilasciamento.*

L'attività elettrica a diversi valori di pressione endopolmonare negativa è manifesta anche a valori moderati di pressione; essa inizia all'inizio della manovra e l'ampiezza dei potenziali aumenta nettamente con l'aumentare del valore pressorio (fig. 1).

Nelle prove a pressione positiva l'attività elettrica compare solo quando si esegue una pressione espiratoria molto elevata (fig. 2). Questi reperti sono in accordo con il rilievo della mancanza di un gradiente pressorio addomino-toracico durante le pressioni espiratorie fuorché ai massimi valori di pressione espiratoria [1]. Durante il massimo sforzo espiratorio i muscoli della parete addominale si contraggono in modo tale che la pressione addominale è maggiore della pressione che si può raggiungere nel torace; in queste condizioni, o per un'azione riflessa, o per altro meccanismo, il diaframma si contrae e lo sforzo espiratorio diventa simile a quello espulsivo.

Durante la manovra espulsiva l'attività elettrica è presente anche a valori modesti di pressione endopolmonare ed in genere i potenziali sono più ampi che durante la massima pressione espiratoria. Anche questo rilievo è in accordo con l'osservazione che durante la manovra espulsiva un gradiente pressorio addomino-toracico esiste sempre ed è maggiore che durante il massimo sforzo espiratorio. Sia le determinazioni di pressione transdiaframmatica che i rilievi elettromiografici indicano che durante la manovra espulsiva il diaframma si contrae sinergisticamente con i muscoli addominali: è data così una dimostrazione sperimentale al meccanismo, da tempo descritto, del « torchio addominale ».

b) *Volume toraco-polmonare minimo.*

A volume polmonare minimo durante la massima pressione negativa l'attività elettrica è pressoché assente (fig. 4), mentre il gradiente pressorio transdiaframmatico è ca uguale a quello che si ha a volume polmonare medio [1]. Analogamente è stato osservato che durante l'inspirazione, per un ugual flusso, l'attività elettrica è molto minore a bassi valori di volume polmonare [2]. Dato che gli elettrodi posti nell'esofago rilevano prevalentemente l'attività della parte vertebrale del diaframma si può avanzare l'ipotesi che il gradiente pressorio addomino-toracico durante una pressione inspiratoria a volume polmonare minimo, sia prevalentemente mantenuto dalle fibre costali del diaframma, che, a bassi valori di volume polmonare, si trovano nella condizione più vantaggiosa, dal punto di vista meccanico, per sostenere tale gradiente pressorio. La possibilità di una contrazione differenziata della parte costale rispetto a quella vertebrale del diaframma era stata pro-

spettata da Briscoe [3] sulla base della differente origine embriologica delle due parti e di dati sperimentali ottenuti nel gatto. Inoltre a volume polmonare minimo il diaframma presenta un raggio di curvatura minore che a volumi elevati quindi, per la legge di Laplace, la stessa pressione transdiaframmatica dovrebbe poter essere sostenuta con una tensione delle fibre minore che a volume elevati.

Durante lo sforzo espiratorio e la manovra espulsiva a volume polmonare minimo solo in qualche esperimento si è rilevata un'attività elettrica peraltro assai scarsa. Quindi, se i potenziali rilevati fossero indicativi dell'attività elettrica di tutte le parti del diaframma, in queste condizioni il diaframma dovrebbe essere passivamente disteso. D'altra parte anche durante gli sforzi inspiratori, in cui il diaframma è sicuramente attivo, l'attività elettrica a volume polmonare minimo, è risultata modesta.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. AGOSTONI e H. RAHN, in corso di pubblicazione.
- [2] E. AGOSTONI, G. SANT'AMBROGIO e H. DEL PORTILLO CARRASCO, « Atti Acc. Naz. Lincei » in corso di pubblicazione.
- [3] G. BRISCOE, « J. Physiol. », **54**, 46 (1920).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fig. 1. - Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma a diversi valori di pressione endopolmonare negativa. Volume toracopolmonare di rilasciamento, corrispondente cioè alla fine di un'espirazione normale.

Fig. 2. - Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma a due diversi valori di pressione endopolmonare positiva; il secondo corrisponde ad uno sforzo espiratorio massimo. Volume toracopolmonare di rilasciamento.

Fig. 3. - Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma durante una manovra espulsiva; la pressione endopolmonare sale gradualmente. Volume toracopolmonare di rilasciamento.

Fig. 4. - Attività elettrica della parte vertebrale del diaframma ad un valore di pressione endopolmonare negativa di grado ca massimo. Volume toracopolmonare minimo, corrispondente cioè alla fine di un'espirazione forzata.

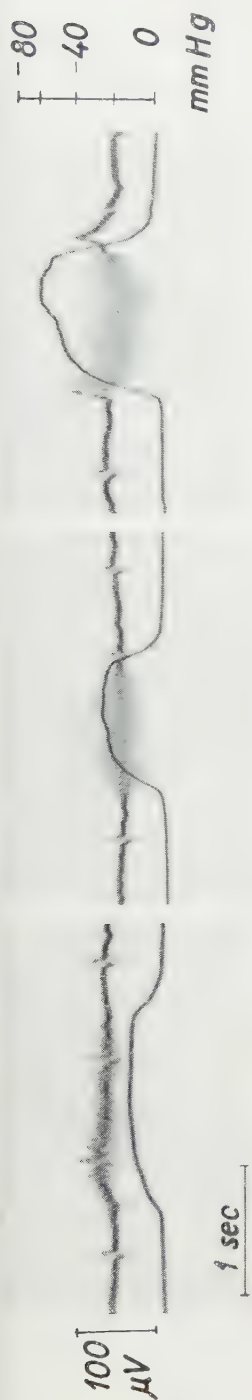


Fig. 1.

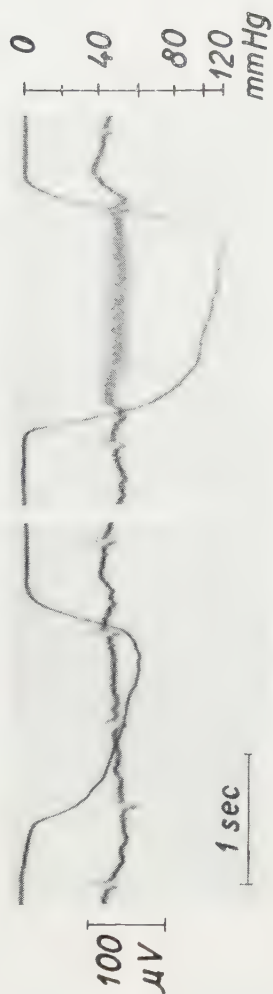


Fig. 2.



Fig. 3.

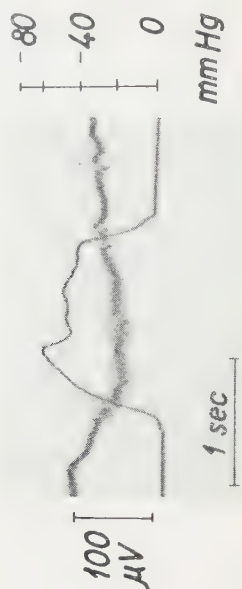


Fig. 4.

Biologia. — *Ulteriore contributo allo studio del comportamento di meristemi radicali in esperienze di centrifugazione*^(*). Nota di FRANCESCO SAVERIO LIOTTI, presentata^(**) dal Socio G. COTRONEI.

In alcune mie precedenti ricerche [1] ebbi modo di constatare che una accelerazione di gravità di 958 g (3500 giri/minuto) agente nella direzione dell'asse longitudinale della radice, portava a risultati differenti a seconda del senso con cui investiva il meristema radicale allo studio; più esattamente si aveva un arresto dello sviluppo in forma di una cessazione dell'attività mitotica allorquando l'accelerazione di gravità era orientata in senso seme-apice; nessun danno sostanziale si rilevava invece allorquando la medesima accelerazione era orientata in senso contrario.

Sulla base di questi primi dati avanzai l'ipotesi che, per effetto della accelerazione di gravità orientata verso il meristema, migravano in esso delle sostanze capaci di determinare un arresto della moltiplicazione cellulare.



Fig. 1.

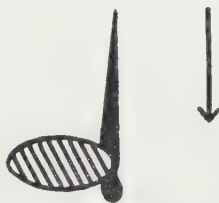


Fig. 2.

Nell'intento di apportare un ulteriore contributo a queste ricerche, ho eseguito altre esperienze di centrifugazione estendendo la mia osservazione anche allo sviluppo dei cauli allo scopo di vedere se questi si comportavano o meno in relazione al variare del senso della centrifugazione in maniera analoga alle radici.

Anche per le presenti ricerche ho adoperato semi di *Vicia faba* posti a germinare su sabbia ricoperti da uno strato di cotone idrofilo umido. Quando le radici emesse raggiungevano la lunghezza di circa 2 cm ed i germogli cominciavano appena ad apparire, detti esemplari venivano disposti uno per ogni provetta da centrifuga seguendo le stesse modalità già descritte nella mia precedente Nota e così centrifugati per 15' alla velocità di 3500 giri/m (958 g) nei due sensi opposti della stessa direzione rappresentata dall'asse longitudinale della radice siccome illustrato nello schema di cui alle figg. 1-2.

Da questo momento gli esemplari allo studio venivano quotidianamente seguiti nel loro sviluppo per una settimana il che era reso agevole da due

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Biologia Generale dell'Università di Perugia.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

trattini di inchiostro di China tracciati sulle radici distanti il primo mm dalla punta ed il secondo mm 3 dal primo. Si è potuto così osservare che nel primo caso (vedi disposizione dello schema nella fig. 1) si aveva un arresto dell'allungamento della radice, mentre il caule si sviluppava solo con un modesto ritardo rispetto agli esemplari di controllo (vedi Tav. I, fig. 1/C) nel secondo caso invece (vedi disposizione dello schema nella fig. 2) lo sviluppo della radice proseguiva, mentre quello del caule subiva un arresto immediato e definitivo (vedi Tav. I, fig. 1 B).

Sulla base di questi primi risultati mi è sembrato opportuno eseguire altre esperienze impostate in maniera che caule e radice venissero a trovarsi



Fig. 3.



Fig. 4.

contemporaneamente dalla stessa parte rispetto al seme nel corso della centrifugazione. Pertanto ho eseguito alcune esperienze di centrifugazione sia caule e radice posti in posizione orizzontale in maniera che fossero investiti dall'accelerazione di gravità in direzione latero-laterale facendo sì che l'elemento differenziale nella sperimentazione consistesse nella posizione del seme ora in alto (fig. 3) ora in basso (fig. 4) rispetto ad essi. Lo scopo di tale esperienza era quello di rilevare gli eventuali effetti di un presumibile spostamento (nel caso illustrato dalla fig. 3), in seno ai cotiledoni del seme, di sostanze giungenti agli apici radicale e caulinare o spostanti a loro volta - come *vis a tergo* - altre sostanze localizzate vicino alle predette zone. L'osservazione condotta nei giorni successivi ha confermato quanto da me presunto facendo rilevare nel caso illustrato dalla fig. 3 un arresto immediato e definitivo dello sviluppo sia del caule che della radice (vedi Tav. I, fig. 2 A), mentre nelle esperienze illustrate nello schema di cui alla fig. 4 esso proseguiva in entrambi seguendo ad un di presso il ritmo e le modalità osservati nei semi di controllo (vedi Tav. I, fig. 2 B). È da sottolineare inoltre che il limite minimo di velocità entro il quale era possibile mettere in evidenza questo diverso comportamento biologico in relazione al variare del senso della centrifugazione era di 2500 giri/minuto (438 g), sensibilmente inferiore quindi a quello richiesto dalle esperienze precedenti. La durata della centrifugazione fu sempre di 15', sebbene il variare di essa non sembrava influenzare in alcun modo l'esperimento.

Questa varietà di prove da noi più volte eseguite ci ha fornito dei risultati che pongono caule e radice sullo stesso piano per ciò che riguarda l'influenza sul loro sviluppo del vario orientamento di una medesima accelerazione gravitazionale. Ogni qualvolta cioè una tale accelerazione veniva orientata verso la radice od il germoglio, si veniva ad avere costantemente in ogni esperienza un arresto definitivo del loro sviluppo in lunghezza.

Le esperienze eseguite non trovano altra spiegazione se non ammettendo – come del resto ho in altra sede affermato – la migrazione di sostanze che inibiscono la moltiplicazione delle cellule accelerandone in seno ai meristemi la loro differenziazione. Sulla natura di queste sostanze non abbiamo ancora elementi sperimentali con i quali documentare le nostre deduzioni. Scorrendo però la vasta letteratura sulla fisiologia dello sviluppo nei vegetali, possiamo constatare come tra le varie sostanze acceleratrici ed inibitrici dello sviluppo, le auxine occupano un posto di primo piano.

È ormai ben nota l'acquisizione secondo cui le auxine, somministrate in eccesso, inibiscono l'allungamento della radice [2]; dirò anzi, d'accordo con il Torrey [3], che non vi è più alcuna discordanza su tale questione tra i vari ricercatori che si sono interessati a questi studi.

Per ciò che riguarda il caule, per quanto la sua risposta alle auxine possa sembrare differente rispetto a quella della radice, stando alle esperienze sul geotropismo [4] troppo ben note perché io stia qui ad esporle, in realtà – come molto giustamente ha fatto osservare il Thimann [5] – caule e radice dimostrano, sottoposti a trattamento con soluzioni scalari di auxina, risposte traducibili in curve assolutamente parallele che differiscono l'un l'altra per la concentrazione ottimale di auxina maggiore nel caule in virtù di una sua minore sensibilità al loro effetto.

Alla luce di questi fatti i risultati da noi ottenuti sono probabilmente da attribuirsi ad una migrazione di auxine sotto l'azione della accelerazione di gravità attraverso i tessuti vascolari di cui sia il caule che la radice sono ampiamente provvisti. Tali auxine verrebbero così concentrate in eccesso in corrispondenza dell'apice radicale o caulinare – a seconda che l'accelerazione sia orientata nell'uno o nell'altro senso – in concentrazioni di gran lunga superiori a quelle ottimali non solo per la radice, ma anche per il caule, esitandone in ultima analisi un'azione profondamente inibente sull'allungamento apicale. Sul meccanismo con cui tale effetto inibente si realizza, oggi si è ben lungi dall'esser concordi. Tra le varie ipotesi avanzate, giova qui ricordare la teoria del Libbert [6–8] secondo cui l'accrescimento della radice sarebbe sottoposto all'azione di un inibitore che si formerebbe in essa in forma di un precursore inattivo e da questa migrerebbe nel germoglio per essere attivato in esso ad opera dell'auxina ivi prodotta. Fenomeni analoghi furono da lui osservati anche nelle radici per cui egli ritiene di poter sostenere che l'accrescimento di esse sia regolato dallo stesso precursore con il quale l'auxina in deboli concentrazioni sarebbe in antagonismo, promuovendo invece a concentrazioni più alte la sua trasformazione in inibitore attivo con conseguente rallentamento della sua crescita.

Ho voluto quivi ricordare tale ipotesi – peraltro suffragata da valide documentazioni sperimentali – poiché anche alla luce di essa, i miei risultati sono facilmente interpretabili.

Posta infatti la veridicità degli asserti del Libbert, nelle nostre esperienze l'arresto di sviluppo del caule sarebbe una conseguenza di una migrazione in eccesso del precursore nell'apice caulinare per effetto della centri-

fugazione ove sarebbe attivato e così trasformato dall'auxina ivi prodotta in inibitore attivo. Di contro l'arresto di sviluppo della radice sarebbe da ricondursi ad un arricchimento in auxina del suo apice, colà proiettata dall'accelerazione di gravità; essa pertanto, trovandosi in concentrazione superiore alla norma, agirebbe trasformando il precursore in inibitore attivo traducendosi nella realtà dell'effetto biologico da noi osservato.

Su una base teorica non è possibile escludere che altre sostanze diverse dall'auxina ad azione inibente sulla crescita [2, 3] possano migrare verso i meristemi apicali per effetto della centrifugazione; è improbabile comunque che ad esse siano da ricondursi gli effetti biologici da noi osservati dal momento che la loro azione inibente è molto più bassa rispetto a quella esercitata dall'auxina.

Un più approfondito studio dell'argomento sarà certamente in grado di darci ulteriori ragguagli in tal senso e ciò noi faremo in un prossimo futuro affiancando a queste, altre esperienze nel tentativo di coordinare i fatti già noti ad altri venuti alla nostra osservazione nella speranza di avvicinare il problema alla sua soluzione.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. S. LIOTTI, *Prime ricerche sul comportamento di meristemi radicali sottoposti a centrifugazione*, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (serie VIII), 25, 350 (1958).
- [2] B. ABERG, *Auxin relations in roots*, « Annual Rev. Plant. Physiol. », 8, 153 (1957).
- [3] J. G. TORREY, *Physiology of root elongation*, « Annual Rev. Plant. Physiol. », 7, 237 (1956).
- [4] S. TONZIG, *Elementi di Botanica*, Milano, Casa editrice Ambrosiana, 1948, p. 973.
- [5] K. V. THIMANN, « Amer. J. Botany », 24, 407 (1937); cit. da TORREY, *Physiology of root elongation*, « Annual Rev. Plant. Physiol. », 7, 237 (1956).
- [6] E. LIBBERT, *Das Zusammenwirken von Wuchs und Hemmstoffen bei der korrelativen Knospenhemmung*, « Planta », 44, 286 (1954).
- [7] E. LIBBERT, *Die Bedeutung wurzeleigener Hemmstoffe für das Wurzelwachstum*, « Naturwiss. », 42, 158 (1955).
- [8] E. LIBBERT, *Nachweis und chemische Trennung des Korrelationshemmstoffes und seiner Hemmstoffvorstufe*, « Planta », 45, 405 (1955).

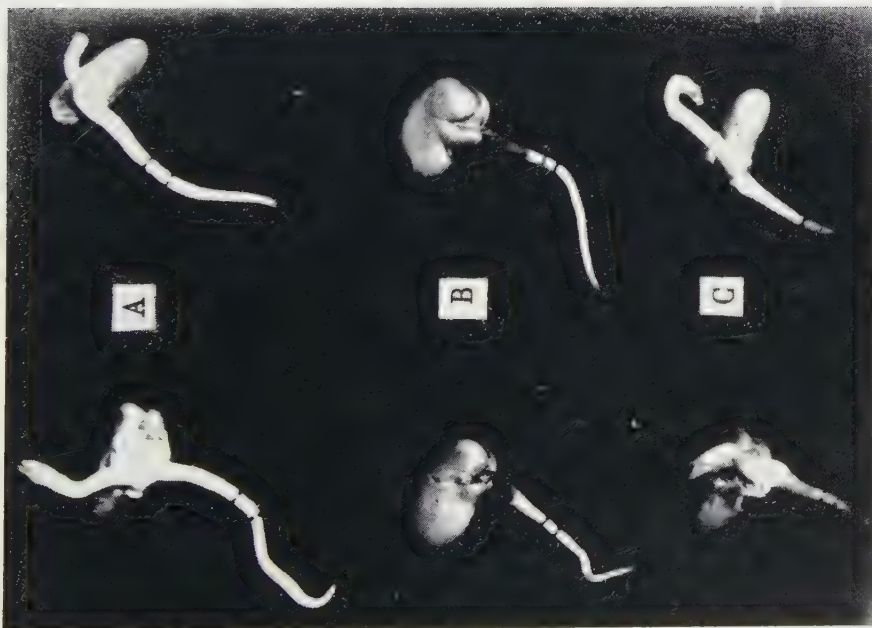


Fig. 1. - Sviluppo di radici e cauli sei giorni dopo centrifugazione secondo il loro asse longitudinale.

A) Esemplari di controllo. B) Esemplari centrifugati siccome indicato nella fig. 2. C) Esemplari centrifugati siccome indicato nella fig. 1.

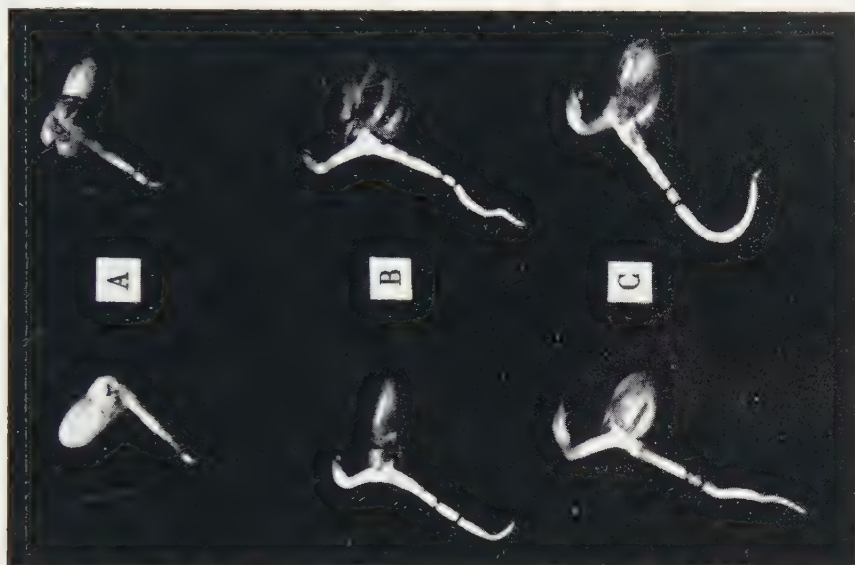


Fig. 2. - Sviluppo di radici e cauli sei giorni dopo centrifugazione secondo il loro asse perlaterale.

A) Esemplari centrifugati siccome indicato nella fig. 3. B) Esemplari centrifugati siccome indicato nella fig. 4. C) Esemplari di controllo.

Biologia. — *Rigenerazione dell'arto nel Tritone, dopo resezione del midollo spinale* (*). Nota di BRUNO BERTOLINI e LUISA ANNA IERADI, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

Questo lavoro è stato intrapreso per definire le conseguenze della resezione del midollo spinale sulla rigenerazione dell'arto nel Tritone.

A tale scopo sono stati eseguiti lotti di operazioni su Tritoni adulti (*Triturus cristatus* Laur.), catturati da poco tempo e mantenuti in laboratorio; ad un gruppo di animali è stato sezionato il midollo spinale, un centimetro circa a monte della vertebra sacrale, dopo aver inciso la pelle e i muscoli e demolito l'arco neurale di una vertebra per esporre il sistema nervoso. La ferita è stata suturata e subito dopo è stato asportato l'arto posteriore sinistro, incidendo i tessuti e disarticolando la testa del femore dalla cavità acetabolare.

Come controllo è stato adoperato un gruppo di Tritoni a cui era stato soltanto amputato l'arto.

Dopo l'operazione gli animali sono stati allevati tutti nelle stesse condizioni, a 18-19°C, e gli arti rigeneranti sono stati misurati e disegnati periodicamente.

Sono stati eseguiti due lotti di venticinque operazioni; i dati qui riportati si riferiscono al secondo lotto, su cui sono state eseguite delle osservazioni più complete. Va però tenuto presente che anche per il primo lotto l'andamento dell'accrescimento e della morfogenesi degli arti in rigenerazione è stato il medesimo.

I valori riferiti sono le medie dei singoli valori individuali che, data la variabilità individuale hanno uno scarto abbastanza notevole.

Immediatamente dopo la resezione del midollo, l'arto posteriore contralaterale a quello amputato rimane paralizzato, per quanto esso risponda alle stimolazioni con dei brevi movimenti, passato un brevissimo periodo dopo il trauma operatorio; l'animale cammina con i soli arti anteriori, tenendo l'arto posteriore accanto al corpo; l'arco riflesso spinale, che non è stato leso nell'operazione, è sufficiente infatti a dare i movimenti riflessi, ma non a produrre un movimento coordinato, per cui è necessario il collegamento con i centri superiori.

La ripresa del movimento avviene dopo 10-12 giorni, ma si tratta di un movimento non coordinato con quello degli arti anteriori, e perciò probabilmente si tratta ancora di un riflesso locale, alterato in un primo tempo dal trauma operatorio.

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia comparata «G. B. Grassi» dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

L'inizio dei movimenti coordinati è graduale, ma non è riconoscibile con sicurezza prima di circa due mesi.

La ripresa dell'attività funzionale dell'arto è dovuta alla rigenerazione che avviene nel midollo spinale sezionato; sappiamo infatti dalle ricerche di Stefanelli e Cervi (1946) [1] e di Piatt (1955) [2] che nel Tritone adulto si può avere una totale restaurazione anatomica e funzionale del midollo, non solo dopo la sua completa resezione, ma anche dopo l'asportazione di un segmento di qualche millimetro di lunghezza.

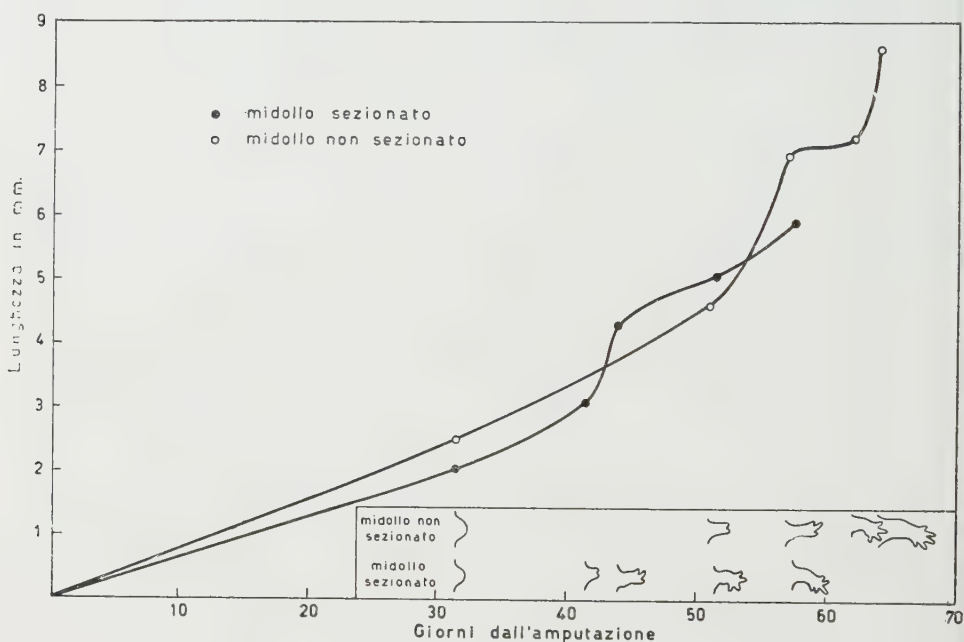


Fig. 1. - Velocità di accrescimento lineare degli arti rigeneranti.

(La curva che esprime l'accrescimento dell'arto in rigenerazione nei Tritoni col midollo sezionato è stata spostata di 12 unità nel senso negativo dell'asse delle ascisse, in modo da eliminare il ritardo di 12 giorni che precede la comparsa del blastema, e poter confrontare direttamente le due curve a partire da questo stadio). Nella tabellina inserita è rappresentato il grado di sviluppo degli arti rigeneranti nei giorni successivi alla comparsa del blastema. (Anche qui è stato effettuato uno spostamento di 12 giorni, per far coincidere la data della comparsa del blastema nei Tritoni col midollo integro ed in quelli col midollo sezionato, in modo da rendere possibile un confronto diretto).

La rimarginazione della ferita di amputazione dell'arto avviene nel medesimo tempo sia nei controlli che negli animali con il midollo sezionato, ma tra la comparsa del primo bottone rigenerativo nei primi e la sua comparsa nei secondi passa un periodo notevole, che in media è di 12 giorni.

Successivamente la rigenerazione nei due gruppi differisce notevolmente, ed il ritardo e le differenze nella rigenerazione sono appunto l'oggetto della presente Nota.

Come si può vedere nei grafici delle figg. 1 e 2 il primo abbozzo dell'arto rigenerante, misurato al termine del suo rapidissimo accrescimento, prima del formarsi delle dita, è più piccolo nei Tritoni col midollo sezionato, di quanto non lo sia nei controlli.

Nel grafico della fig. 1 la curva esprimente l'accrescimento lineare degli arti rigeneranti degli animali col midollo sezionato è stata spostata di 12 unità nel senso negativo dell'asse delle ascisse, in modo da far coincidere la data della comparsa dell'abbozzo nei due gruppi, data che, come ho già accennato, è in ritardo, negli animali operati, di 12 giorni rispetto ai controlli. Così facendo è possibile confrontare direttamente le due curve ed osservare che l'accrescimento avviene con velocità non molto differenti, pur mantenendosi inferiore in valore assoluto, negli stadi corrispondenti, per i Tritoni con il midollo sezionato.

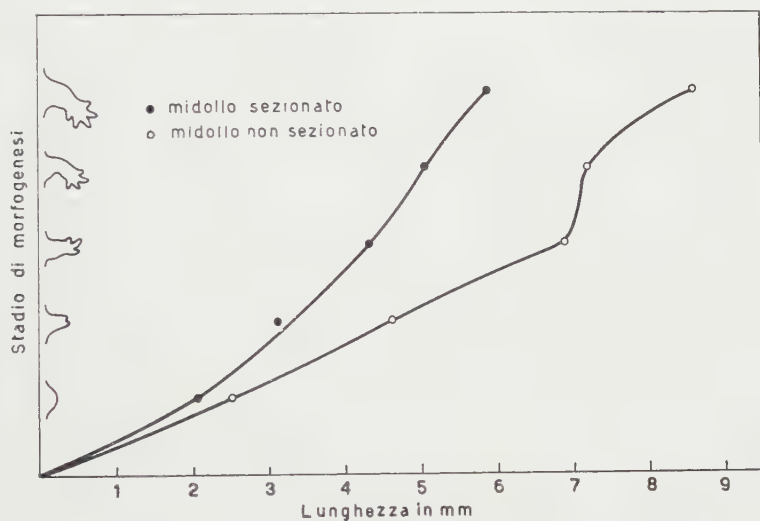


Fig. 2. - Grado di morfogenesi raggiunto dagli arti rigeneranti, rispetto all'accrescimento lineare.

Il maggiore accrescimento in confronto ai controlli, che gli arti rigeneranti degli animali operati subiscono intorno al 43° giorno è dovuto ad una differenza nello stadio di morfogenesi, che sarà discussa in seguito.

La notevole differenza nella rigenerazione dei due gruppi sta nella più rapida morfogenesi degli abbozzi rigeneranti dei Tritoni col midollo sezionato; ossia l'arto rigenerante dell'animale che ha subito la resezione del midollo raggiunge un grado di morfogenesi pari a quello del controllo in un tempo minore (vedi la tabellina inclusa nel grafico della fig. 1) e ad una lunghezza minore, non solo perché parte da un abbozzo più piccolo, ma soprattutto perché la sua morfogenesi è più rapida rispetto all'accrescimento lineare (vedi la fig. 2).

Il maggiore accrescimento degli arti rigeneranti degli animali col midollo sezionato, rispetto ai controlli, avvenuto intorno al 43° giorno, deve essere pertanto così spiegato: esso è dovuto all'improvviso aumento della velocità di accrescimento che si ha nel passare dallo stadio a due dita a quello a tre dita, e che negli animali col midollo interrotto, per la più rapida mor-

fogenesi, avviene prima che nei controlli, portando così una curva a superare momentaneamente l'altra. La situazione si ristabilisce quando, dieci giorni dopo, anche i controlli raggiungono lo stadio a due dita ed iniziano il più rapido accrescimento che porta allo stadio a tre dita.

Una interpretazione del fenomeno descritto può essere avanzata più che altro come ipotesi di lavoro, su cui sono basate le esperienze in corso per una migliore comprensione del problema.

Sappiamo infatti che la presenza di fibre nervose è necessaria per la rigenerazione dell'arto del Tritone (Rubin 1903 [3]; Wolff 1902 [4], 1910 [5]; Walter 1911 [6]; Weiss 1925 [7]; Schotté 1926 [8]; Locatelli 1924 [9], 1929 [10]; Schotté e Butler 1941 [11]; Singer 1942 [12], 1943 [13]) e che non ha importanza che si tratti di fibre sensitive o motorie, somatiche o viscerali (Singer 1943 [13]). Una notevole eccezione è rappresentata dalle sole esperienze di Yntema (1949) [14], 1959 [15], da cui risulta che un arto che si sia sviluppato completamente, o quasi completamente denervato, è poi capace di rigenerare anche senza la presenza di fibre nervose.

La presenza delle fibre nervose è necessaria soltanto per un primo periodo, in cui si ha la comparsa, la migrazione e l'accumulo di cellule di aspetto non differenziato e l'ispessimento dello strato epidermico, cioè la formazione di quello che si definisce il blastema di rigenerazione.

Una volta che, dopo un certo periodo critico, il blastema si è completamente formato, l'innervazione non è più necessaria e la morfogenesi può proseguire fino in fondo anche nell'abbozzo rigenerante denervato (Singer e Craven 1948 [16]).

Dalle esperienze di Singer (1943) [13] risulta che anche le sole fibre periferiche dei gangli spinali, separati dal sistema nervoso centrale mediante resezione delle radici dorsali dei nervi, sono in grado di produrre la rigenerazione, purché siano in numero sufficiente, ed appare perciò chiaramente esclusa la necessità di connessioni centrali; il differente stato funzionale delle fibre necessarie per la rigenerazione, ossia il fatto che i neuroni da cui esse derivano siano collegati o meno alle diverse parti del sistema nervoso centrale, potrebbe però avere una influenza sulla produzione di un blastema di differenti dimensioni e di differente attività, agendo sui processi di sdifferenziazione, migrazione e moltiplicazione cellulare, probabilmente attraverso dei mediatori chimici (per la bibliografia vedi Singer 1959 [17] e 1960 [18]).

Nelle presenti esperienze la separazione dai centri superiori del tratto di midollo spinale responsabile della rigenerazione può essere la causa cui attribuire il grande ritardo nella comparsa del blastema (12 giorni) e le sue minori dimensioni.

Infatti sia negli animali col midollo resecato che nei controlli, il numero e la qualità delle fibre nervose che giungono al territorio di rigenerazione è lo stesso, e ciò che varia è soltanto lo stato funzionale dei neuroni da cui esse dipendono, in conseguenza della separazione completa dai centri del neurasse posti cefalicamente all'interruzione.

La resezione completa del midollo non provoca una grave alterazione del flusso sanguigno nel tratto caudale separato, poiché i vasi giungono al midollo segmentalmente, seguendo le radici dei nervi spinali, e ne ripartono con una disposizione simile; i vasi longitudinali sono dei vasi anastomotici.

Non si può quindi imputare ad una deficienza circolatoria il differente stato funzionale dei neuroni che si trovano caudalmente rispetto al piano di sezione.

La successiva più rapida morfogenesi degli abbozzi rigeneranti degli animali cui è stato sezionato il midollo è dovuta infine alla quantità di materiale da organizzare in arto, minore di quella dei controlli.

Inoltre il più rapido instaurarsi dei processi di organizzazione e differenziamento, che come è noto sono in competizione con i processi di moltiplicazione cellulare e quindi di accrescimento, provoca un ulteriore aumento della differenza di dimensioni tra gli arti dei Tritoni col midollo sezionato e quelli dei controlli.

In conclusione la resezione del midollo spinale a monte del tratto interessato nella rigenerazione dell'arto provoca un ritardo nella formazione del blastema, che si forma più tardi e più piccolo, e la formazione di un arto che rimane più piccolo del controllo durante il periodo della morfogenesi rigenerativa: la più rapida morfogenesi degli arti rigeneranti dei Tritoni col midollo sezionato, rispetto ai controlli col midollo integro, porta ad un arto più piccolo, ma morfologicamente completo, in un tempo minore.

Queste esperienze mettono in luce una relazione tra integrità del neurasse e rigenerazione degli arti.

Mentre questa Nota era in corso di stampa siamo venuti a conoscenza di un lavoro di R. A. Liversage (« J. exp. Zool. », 141, 75-117, 1959) in cui sono state eseguite delle esperienze simili alle nostre.

L'autore non nota delle differenze rilevanti riguardo all'inizio ed alla velocità di rigenerazione, tra animali cui era stato interrotto il midollo spinale e animali in cui era stata eseguita la semplice amputazione dell'arto.

Ciò probabilmente è dovuto alla differente tecnica: nelle operazioni del Liversage l'arto era amputato verso la metà dello zeugopodio, mentre nelle nostre l'asportazione era completa, e portava di conseguenza alla formazione di un arto rigenerante di dimensioni maggiori in ogni stadio, e quindi alla possibilità di apprezzare con maggiore facilità delle differenze anche lievi nel progredire della morfogenesi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. STEFANELLI e M. CERVI, *La modalità del riallacciamento dei monconi del midollo spinale di Tritoni adulti, separati asportando un segmento di midollo nella regione basale della coda*, « Boll. d. Soc. Ital. d. Biol. Speriment. », 22, 756-757 (1946).
- [2] J. PIATT, *Regeneration of the spinal cord in the Salamander*, « Jour. exp. Zool. », 129, 177-207 (1955).
- [3] R. RUBIN, *Versuche über die Beziehung des Nervensystems zur Regeneration bei Amphibien*, « Arch. f. Entw.-mech. », 16, 21-75 (1903).

- [4] F. WOLFF, *Die physiologische Grundlage der Lehre von der Degenerationszeichen*, «Virchow's Arch. f. path. Anat.», 169, 308-332 (1902).
- [5] F. WOLFF, *Regeneration und Nervensystem*, «Festschrift f. R. Hertwig», Bd. 13: *experimentelle Arbeiten*, Fischer, Jena (1910).
- [6] F. K. WALTER, *Welche Bedeutung hat das Nervensystem für die Regeneration der Tritonextremitäten?* «Arch. f. Entw.-mech.» 33, 274-296 (1911).
- [7] P. WEISS, *Abhängigkeit der Regeneration entwickelter Amphibienextremitäten vom Nervensystem. (Der Begriff des «Gestaltungstonus»)*, «Arch. f. Entw.-mech.», 104, 317-358 (1925).
- [8] O. E. SCHOTTE, *Système nerveux et régénération chez le Triton*, «Rev. Suisse de Zool.», 33, 1-211 (1926).
- [9] P. LOCATELLI, *L'influenza del sistema nervoso sui processi di rigenerazione*, «Arch. Sc. biol.», 5, 362-378 (1924).
- [10] P. LOCATELLI, *Der Einfluss des Nervensystems auf die Regeneration*, «Arch. f. Entw.-mech.», 114, 686-770 (1929).
- [11] O. E. SCHOTTÉ e E. G. BUTLER, *Morphological effects of denervation and amputation of limbs in urodele larvae*, «Jour. exp. Zool.», 87, 279-322 (1941).
- [12] M. SINGER, *The nervous system and regeneration of the forelimb of adult Triturus. - I. The role of the sympathetics*, «Jour. exp. Zool.», 90, 377-399 (1942).
- [13] M. SINGER, *The nervous system and regeneration of the forelimb of adult Triturus. - II. The role of the sensory supply*, «Jour. exp. Zool.», 92, 297-315 (1943).
- [14] C. L. YNTEMA, *Relations between innervation and regeneration of the forelimb in urodele larvae*, «Anat. Rec.», 103, 524 (1949).
- [15] C. L. YNTEMA, *Regeneration in sparsely innervated and aneurogenic forelimbs of Amblystoma larvae*, «Jour. exp. Zool.», 140, 101-123 (1959).
- [16] M. SINGER e L. CRAVEN, *The growth and morphogenesis of the regenerating forelimb of adult Triturus following denervation at various stages of development*, «Jour. exp. Zool.», 108, 279-308 (1948).
- [17] M. SINGER, *The influence of nerves on regeneration*, in *Regeneration in Vertebrates* (C. S. Thornton ed.) 59-80, Univ. of Chicago Press, Chicago.
- [18] M. SINGER, *The acetylcholine content of the normal forelimb regenerate of the adult newt Triturus*, «Developmental Biol.», 1, 603-620 (1959).

Biologia (Microbiologia). — *Tripsinizzazione e specificità di specie* (*). Nota di GIUSEPPE PENSO e LEONIDA RAVAIOLI, presentata (**) dal Corrisp. D. MAROTTA.

Necessitando — per alcune nostre ricerche — di lavorare con cellule che conservassero a pieno la loro proprietà di specie, volemmo vedere come tale proprietà si conservasse nelle cellule in coltura sia normali che patologiche.

Allestimo così una comune reazione di precipitazione, e constatammo come le cellule di origine umana, provenienti sia da isolamento primario che da collezione, non reagissero con il corrispondente siero antiumano; in altri termini le cellule umane, mantenute in coltura, si comportavano come se avessero perduto le loro caratteristiche immunologiche di specie-specificità.

Il fenomeno ci parve interessante e meritevole di studio per cui, partendo dai pochi dati sperimentali or ora riferiti, decidemmo di compiere una serie di ricerche per chiarire se la specificità di specie di una cellula mantenuta in coltura si perdesse costantemente, e se tale perdita fosse la conseguenza della coltura stessa o di un atto praticato durante la coltura.

Decidemmo perciò di sperimentare con cellule provenienti da tessuti umani o animali (scegliemmo il suino) normali o cancerosi.

Le esperienze furono iniziate con cellule He.La. e K.B., proseguite con cellule di rene umano P.F. e con cellule di rene suino di primo isolamento.

Le cellule — ottenute con la coltura standard in uso in tutti i laboratori — venivano raccolte ed estratte con la tecnica della criomacinazione di Zampieri (1959). Si otteneva così una soluzione limpida di cellule che si conservava liofilizzata e che si risospendeva in acqua al momento dell'uso, standardizzandola sul suo contenuto di azoto che fissammo a g 0,25 % (micro-Kjeldahl).

Tali soluzioni venivano impiegate come antigeni e cimentate secondo i casi con siero precipitante antiuomo o antisuino e con la tecnica descritta da Mazzaracchio (1938). I risultati furono sempre negativi.

Ripetemmo allora le esperienze con rene fresco di suino, rene che veniva stagliuzzato e lisato col metodo della criomacinazione di Zampieri. Tale esperienza doveva dirci se la criomacinazione fosse capace di denaturare le cellule o meno.

I risultati dell'esperienza ci dimostrarono che tale denaturazione non si avverava e che l'estratto saggiato con l'antisiero omologo dava regolare precipitazione sino alla diluizione di 1 : 100 circa.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Superiore di Sanità.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Procedemmo, allora, alla coltivazione del rene stagliuzzato e trattato con la tecnica della tripsinizzazione (tripsina a 1 : 250, g 0,25 %). Le cellule di risulta venivano una parte criomacinate alla Zampieri e una parte coltivate per saggiarne la vitalità che risultò positiva.

L'estratto di cellule tripsinizzate, saggiato col siero precipitante anti-suino, si dimostrò privo di antigene suino: l'estratto stesso aveva perciò perduto la sua specificità di specie zoologica.

L'esperienza, ripetuta in serie, ci convinse che la *tripsinizzazione denatura le cellule facendo perdere loro la specificità di specie rivelabile con la siero-precipitazione specifica*.

Le esperienze continuano per ulteriormente chiarire il fenomeno osservato.

BIBLIOGRAFIA.

V. MAZZARACCHIO, « Rend. Istituto Sanità Pubblica », I, 544 e 659 (1938).

A. ZAMPIERI, « Atti dell'Accademia Nazionale dei Lincei », XXVII, 265 (1959).

Biologia. — *Osservazioni sulla istogenesi dell'apparato digerente in Uccelli a prole inetta ed a prole precoce* ^(*). Nota di GIORGIO M. BAFFONI e MARIA LUISA CASTIGLIONE, presentata ^(**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

In precedenti Note su questi « Rendiconti », sono stati riferiti i primi risultati di osservazioni comparative sulla morfogenesi ⁽¹⁾ e sulla istogenesi ⁽²⁾ cerebellare in Uccelli a prole inetta ed a prole precoce: nei due Uccelli esaminati (rispettivamente il Piccione ed il Pollo) il cervelletto inizia lo sviluppo allo stesso periodo, ma lo realizza in un tempo molto più lungo nell'Uccello a prole inetta (Piccione); il fatto è stato messo in rapporto con il maggior sviluppo dei propriocettori generali e con il tardivo stabilirsi dei fenomeni di coordinazione motoria per il volo, cui presiede anche il cervelletto.

Onde verificare se il diverso ritmo di sviluppo osservato per il cervelletto fosse una peculiarità di questo centro nervoso o se invece fosse comune a tutti gli apparati dell'organismo, allo scopo di sceverare il significato del carattere della prole (inetta o precoce), è stato ritenuto opportuno estendere le osservazioni comparative ad altri organi degli stessi Uccelli.

In questa Nota riferiremo sommariamente alcuni risultati emersi da osservazioni compiute sull'apparato digerente; la scelta di questo apparato è stata fatta di proposito, considerando che esso è uno tra quelli della vita vegetativa che deve entrare in funzione alla nascita indipendentemente dalle attitudini del neonato.

Delle numerose osservazioni compiute, ci limiteremo a riferire in breve solo alcuni dati sul differenziamento della mucosa intestinale e delle sue formazioni (pliche, villi e ghiandole intramurali); ciò in base all'esame di preparati istologici colorati (con emallume-eosina, Mallory-Azan e Mann) e trattati con alcune reazioni istochimiche (PAS reazione secondo Hotchkiss ⁽³⁾ e bleu-alcian secondo Stedmann ⁽⁴⁾ per i polisaccaridi, reazione di Feulgen secondo Stowell ⁽⁵⁾ per i desossiribonucleotidi).

Le prime osservazioni orientative hanno messo in evidenza che la morfogenesi del tubo digerente è completa al 14° giorno d'incubazione sia nel

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia comparata « G. B. Grassi » dell'Università di Roma, con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) G. M. BAFFONI e G. D'ANCONA, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIV, 456 (1958).

(2) G. M. BAFFONI e G. D'ANCONA, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIV, 606 (1958).

(3) R. D. HOTCHKISS, « Arch. Biochem. », XVI, 131 (1948).

(4) H. F. STEDMANN, « Quart. Journ. micr. Sci. », XCI, 477 (1950).

(5) R. E. STOWELL, « Stain Technol. », XX, 45 (1945).

Pollo che nel Piccione, ma l'istogenesi, cioè il differenziamento degli strati della parete e quello degli elementi epiteliali e connettivali, al 13° giorno non è iniziata; pertanto il nostro esame comprende un periodo che va dal 14° giorno d'incubazione alla schiusa dell'uovo (18° giorno d'incubazione nel Piccione, 21° nel Pollo).

I risultati più salienti, verificati nel corso delle nostre osservazioni, sono schematicamente rappresentati nella figura 1 e possono brevemente riassumersi come segue:

sia nel Pollo che nel Piccione, al 14° giorno d'incubazione l'*esofago* si presenta rivestito internamente da un epitelio tristratificato ciliato, il quale dopo due giorni (al 16° giorno d'incubazione) è ispessito, ha perso le ciglia e distalmente presenta cellule corneificate, quindi esso assume l'aspetto che si conserva nel neonato; sotto l'epitelio, già al 14° giorno, si osservano invaginazioni epiteliali piene, le quali si scavano al 15° giorno ed assumono la struttura alveolare; al 16° giorno nella porzione distale del citoplasma delle cellule ghiandolari appare sostanza PAS-positiva e che si colora col bleu-alcian, la quale denuncia l'inizio dell'attività secretoria; una porzione dell'esofago si dilata nell'*ingluvie*: questa al 14° giorno si presenta come due ampie tasche laterali nel Piccione e come un diverticolo ventrale nel Pollo; nei giorni successivi la mucosa si estende in superficie plicandosi, ma la sua struttura e quella delle sue ghiandole mucipare in ambedue gli Uccelli segue le stesse modificazioni osservate per l'esofago;

il *proventriglio*, o stomaco ghiandolare, al 14° giorno d'incubazione sia nel Pollo che nel Piccione si presenta tappezzato da un epitelio cubico, che diviene cilindrico al 16° giorno; le cellule epiteliali poggiano su una membrana basale che al 14° giorno sta per formarsi e sono bordate da un reticolo di chiusura (o barra terminale) che reagisce positivamente con la PAS (non viene digerita dalla ptialina e pertanto è probabilmente un mucopolisaccaride); il reticolo di chiusura non si osserva in stadii successivi di sviluppo, probabilmente perché la porzione distale delle cellule epiteliali (orletto striato) diviene tutta PAS-positiva; sempre al 14° giorno d'incubazione inizia la formazione delle pliche connettivali, rivestite da epitelio, le quali continuano ad approfondirsi fino alla nascita costituendo ghiandole tubulari semplici di circa 130 μ di altezza; nelle pareti del proventriglio sono presenti voluminose ghiandole tubulari-composte che occupano il 65-75 % del loro spessore; esse in ambedue gli Uccelli al 14° giorno appaiono come ampie invaginazioni, cave nella sottomucosa; l'epitelio di queste ghiandole è pseudostratificato, ma poco dopo diviene cubico; la struttura della ghiandola ha in un primo tempo un aspetto alveolare ma presto tubulare-composto (al 15° giorno); al 18° giorno le ghiandole sono divenute molto voluminose e in ambedue gli Uccelli hanno raggiunto l'aspetto morfologico che si riscontra nei neonati; al 18° giorno inoltre, appaiono i primi indizi di attività secretoria (granulazioni basofile e PAS-positive) contemporaneamente nel Pollo e nel Piccione;

nel *ventriglio*, o stomaco muscolare, il notevole spessore raggiunto dalle pareti è dovuto allo sviluppo della muscolatura liscia, la quale al 14°

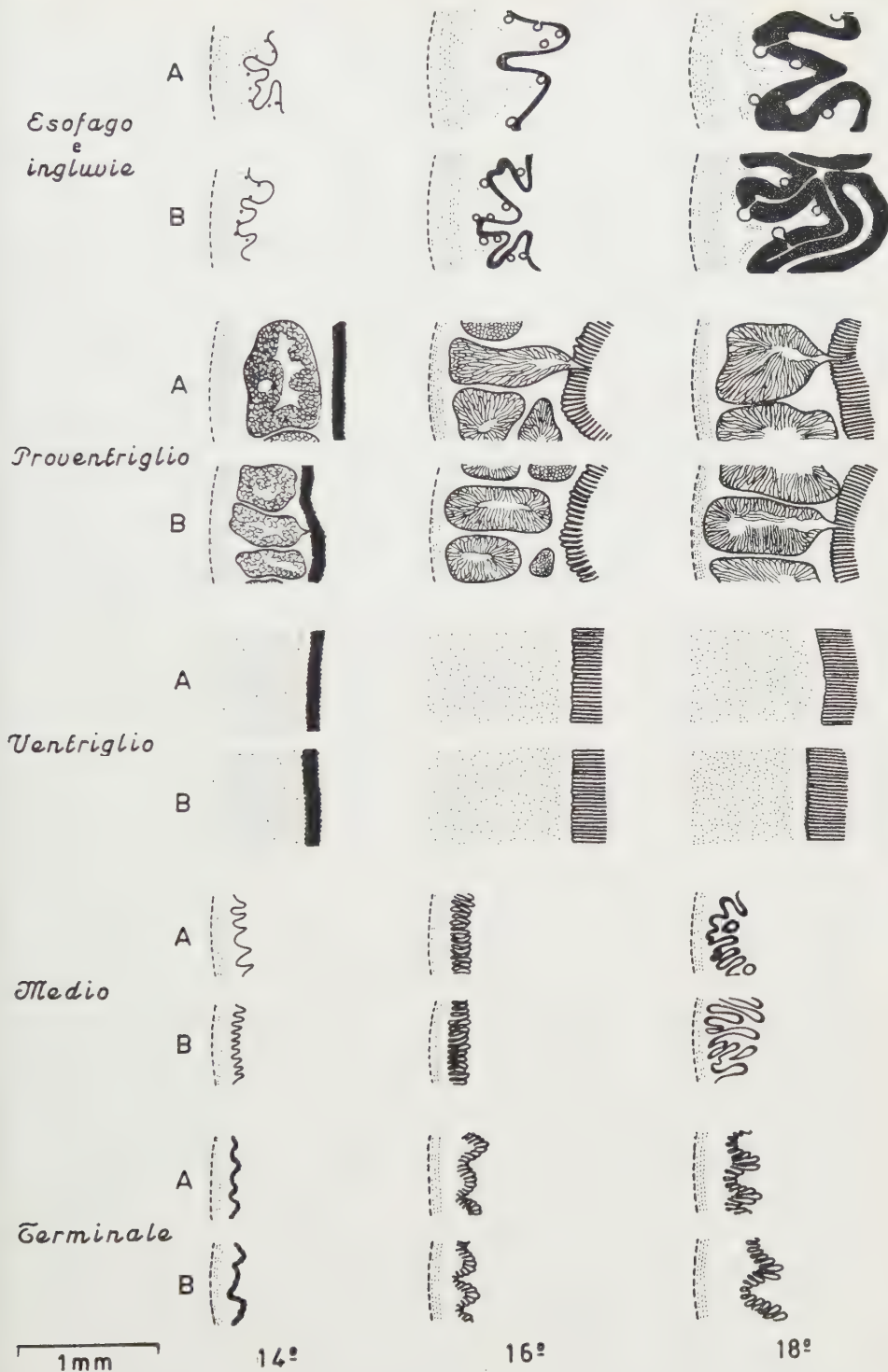


Fig. 1. - Rappresentazione semischematica di alcuni stadi del differenziamento delle varie parti dell'intestino nel Pollo (A) e nel Piccione (B).

(Disegni alla camera lucida: a linee continue le formazioni epiteliali, punteggiata la muscolatura, tratteggiata la sierosa).

giorno d'incubazione è ad uno stadio di avanzato differenziamento; invece l'epitelio che riveste internamente la cavità al 14° giorno è pseudostratificato, ma già al 15° giorno diviene cubico (probabilmente in rapporto con l'approfondirsi delle invaginazioni connettivali (ved.: Joos⁽⁶⁾), le quali al 16° giorno sono molto profonde e strette ($230 \times 20 \mu$ nel Piccione e $200 \times 25 \mu$ nel Pollo) ed iniziano l'elaborazione di un secreto basofilo e PAS-positivo che al 18° giorno costituisce placche cheratinoidi ben differenziate, con quei caratteri tintoriali ed istochimici che sono stati descritti nel Pollo adulto da Lobo e De Paola⁽⁷⁾;

sia nel Pollo che nel Piccione, al 14° giorno d'incubazione la superficie interna delle sottili pareti dell'intestino *medio*, o *tenuis*, presenta gli abbozzi dei villi, i quali sono rivestiti da un epitelio monostratificato cilindrico, più alto nella regione che segue allo stomaco (ove i villi sono più sporgenti e numerosi) e più basso verso il tratto di Meckel (nel Piccione diviene cubico); al 14° giorno l'epitelio è in attività mitotica e le sue cellule poggiano su una sottilissima membrana basale e sono bordate da un reticolo di chiusura PAS-positivo; già al 14° giorno d'incubazione nel Pollo ed al 15° nel Piccione si manifestano i primi segni di attività d'assorbimento con la presenza di granulazioni endocellulari PAS-positive (della stessa natura del materiale contenuto nel lume - probabilmente albume); al 16° giorno d'incubazione i villi sono molto più sviluppati ed assumono il loro tipico aspetto clavato: sono rivestiti da epitelio cubico sul cui bordo PAS-positivo non si distingue più il reticolo di chiusura e tra le cui cellule si notano elementi caliciformi in secrezione (mucosa); le cellule mucose vanno aumentando procedendo verso il tratto di Meckel; alla nascita (18° giorno d'incubazione del Piccione e 21° del Pollo) i villi dell'intestino medio appaiono completamente differenziati: il loro epitelio da cubico è tornato cilindrico (l'epitelio, evidentemente, diviene cubico durante il periodo di maggior accrescimento del villo) ed i villi nella regione più cefalica sono molto fitti ed alti (fino ad oltre 500μ nel Pollo) sì da ridurre notevolmente il lume del canale;

nell'intestino *terminale* le pliche sono più basse dei villi dell'intestino medio; in ambedue gli Uccelli, al 14° giorno d'incubazione si osservano rade e larghe ondulazioni della sottomucosa, rivestite da epitelio cubico (con caratteri comuni all'epitelio del proventriglio e dell'intestino medio); al 16° giorno sulle ondulazioni connettivali si innalzano pliche epiteliali, l'epitelio diviene alto ed in esso compaiono numerose (specie nel Pollo) cellule mucipare; al 18° giorno l'intestino terminale acquisisce quella morfologia che conserva sostanzialmente nell'adulto.

Da queste annotazioni risulta che:

a) l'istogenesi della mucosa intestinale inizia contemporaneamente nell'Uccello a prole inetta ed in quello a prole precoce (tra il 13° ed il 14° giorno

(6) CH. JOOS, « Verh. Naturf. Ges. » (Basel), LIII, 15 (1941-42).

(7) B. A. LOBO e D. DE PAOLA, in: *Symposium on Cell Secretion* (Belo Horizonte 1955), 130.

d'incubazione), subito dopo il termine della morfogenesi macroscopica del tubo digerente;

b) l'istogenesi della mucosa e delle ghiandole annesse dell'intestino è quasi completa tra il 16° ed il 17° giorno d'incubazione: infatti a tale periodo inizia la secrezione della ghiandole mucose esofagee e di quelle tubulari-composte del proventriglio, si formano le placche cheratinoidi del ventriglio, si differenziano le cellule mucose e sono già iniziati i fenomeni di assorbimento nell'epitelio dell'intestino medio.

Rimandiamo al lavoro per esteso il commento su alcune asincronie riscontrate nella istogenesi della mucosa e di altri strati delle pareti del canale digerente tra Pollo e Piccione; del resto tali differenze sono limitate a zone circoscritte e scompaiono alla nascita: pertanto non rivestono un particolare significato sull'andamento generale dello sviluppo.

Dalle presenti osservazioni risulta pertanto che il differenziamento della mucosa intestinale e l'inizio dell'attività secretoria sono già avvenute all'epoca della schiusa dell'uovo nell'Uccello a prole inetta (18° giorno d'incubazione). Sono in corso osservazioni su un altro Galliforme (*Coturnix*) a prole precoce, ma con periodo di sviluppo più breve (16 giorni) onde verificare se il differenziamento istologico dell'apparato digerente è influenzato dalla durata del periodo d'incubazione.

In verità, dato che il Piccione appena sgusciato viene nutrito dalla madre con una sostanza di aspetto caseoso, prodotta da una particolare desquamazione dell'ingluvie, la quale successivamente viene sostituita da cibo rigurgitato parzialmente digerito, ci attendevamo che nel Piccione neonato il differenziamento della mucosa e delle ghiandole digerenti (per lo meno quelle dello stomaco) fosse più arretrato che nel Pollo neonato; è stato visto che ciò non si verifica, anzi in certi tratti dell'intestino (nel proventriglio e nel tenue) lo sviluppo è più avanzato nel Piccione che nel Pollo. Questi fatti richiedono qualche parola di commento: in effetti la somministrazione di cibo da parte dei genitori può essere interpretata come un arricchimento alimentare in sostanze proteiche necessario a far fronte al prodigioso accrescimento cui vanno incontro i neonati degli Uccelli a prole inetta; è noto infatti che in poco tempo (uno-due mesi) essi raggiungono (in qualche caso, come nel Pellicano⁽⁸⁾, superano) il peso dei genitori; inoltre tutti i pulcini a prole inetta di granivori sono alimentati per rigurgitazione, mentre quelli a regime misto iniziano l'alimentazione con insetti e solo molto più tardi vengono nutriti con bacche (ad esempio: Storni, Merli e Tordi) ed infine che anche i pulcini di Uccelli prevalentemente granivori (come Fagianidi, Fringillidi e Ploceidi) nei primi giorni di vita ricercano solo cibo animale⁽⁹⁾. Il fatto che nel rigurgito del Piccione (come in quello degli altri granivori) siano presenti succhi gastrici potrebbe però anche far pensare che alla maturità morfologica, constatata nell'apparato digerente del Piccione neonato, non

(8) A. PORTMANN, « Rev. Suisse de Zool. », XLIV, n. 21 (1937).

(9) Ved.: N. MAYAUD, in: P. GRASSÉ, « Traité de Zoologie », XV, 659 (1950).

corrisponda una maturità fisiologica; pertanto è in programma una ricerca intesa a precisare se il neonato di Piccione sia incapace di sintetizzare, almeno quantitativamente, tutti gli enzimi gastrici necessari alla sua imponente attività digestiva.

In base ai presupposti che hanno motivato la presente ricerca, resta ad ogni modo accertato che, almeno da un punto di vista morfologico, lo sviluppo dell'apparato digerente inizia, procede e termina quasi contemporaneamente sia nel Piccione che nel Pollo, cioè in un Uccello a prole inetta ed in uno a prole precoce; pertanto il diverso ritmo di sviluppo verificato nel nostro Istituto per il cervelletto ⁽¹⁰⁾, non è comune a tutti gli organi, ma solo ad alcuni; dalle prime osservazioni compiute sullo sviluppo delle ghiandole a secrezione interna, inoltre, sembra che le differenze di ritmo siano caratteristiche per ogni organo.

Se ne conclude che l'apparato digerente non è interessato dal carattere della prole, mentre invece lo sono gli apparati della vita di relazione ed in particolare i centri nervosi sensitivi e di coordinazione motoria. Osservazioni di Schifferli ⁽¹⁰⁾ sui fasci nervosi romboencefalici, hanno messo in evidenza che nel neonato lo stadio di sviluppo di molti centri nervosi segue un criterio sistematico; quanto sopra ed il fatto che gli Uccelli a più elevata complessità psichica sono a prole inetta (appartengono ai Coracornidi di Furbringer) ha fatto supporre che l'evoluzione filogenetica della prole inetta sia un preadattamento all'evoluzione cerebrale ⁽¹⁰⁾; a nostro parere, tuttavia, questa ipotesi non considera che molti Uccelli a prole inetta (lo stesso Piccione) non hanno uno sviluppo cerebrale maggiore di Uccelli a prole precoce ⁽¹¹⁾ e trascura il fatto che nei Mammiferi, ed anche negli Uccelli (ad esempio tra i Fringillidi), i caratteri della prole possono variare in gruppi zoologicamente affini.

(10) A. SCHIFFERLI, « Rev. Suisse de Zool. », LV, 117 (1948).

(11) Ved.: A. PORTMANN, in: P. GRASSÉ, « Traité de Zoologie », XV, 524 (1959).

COMMEMORAZIONI

Commemorazione del Socio Carlo Mazzetti

tenuta dal (*) Corrisp. GIOVANNI MALQUORI

Nell'accingermi a rievocare la figura di studioso, di tecnico e di educatore, di Carlo Mazzetti, si staglia ancor vivo nella mia memoria il ricordo degli anni – ormai molto lontani! – trascorsi nell'ambito della vecchia Panisperna, durante i quali, allora giovanissimo, ebbi la ventura di seguire la guida propulsiva ed animatrice di Nicola Parravano.

Mi era compagno più anziano il buon Carlo, di cui mi sovviene gradita la bonomia dell'espressione, l'arguzia vivace della conversazione, la prudenza e la pacatezza del ragionamento e del giudizio: in altri termini: il ricordo di qualità umane che ho avuto modo di collaudare negli anni, da innumeri episodi scaturiti dalla dimestichezza della vita in comune nei laboratori dell'Istituto Chimico, in gioventù, e più tardi nei differenti incarichi che insieme fummo chiamati ad assolvere.

Carlo Mazzetti discendeva da famiglia borghese, di vecchio stampo – il Padre era un distinto ingegnere del Corpo Reale delle Miniere – per la quale la rettitudine e l'austerità non avevano compromessi, ed il lecito e l'illecito, delle frontiere precise ed insuperabili. E di questo ambiente familiare Egli conservò di poi l'impronta qualsiasi fosse l'indirizzo della sua attività.

Subito dopo aver conseguito la laurea in ingegneria, iniziò la carriera universitaria come assistente di Emanuele Paternò, attratto soprattutto dal fervore delle ricerche che il Suo conterraneo, amico e Maestro: Nicola Parravano veniva allora espletando – appunto nell'Istituto Chimico dell'Università di Roma – intorno agli equilibri eterogenei nel campo delle leghe metalliche.

A questi studi Egli collaborò con entusiasmo per vari anni, ed al loro buon esito contribuì in modo determinante.

L'attaccamento alla ricerca e alla vita del laboratorio, che aveva caratterizzato il suo esordio di studioso, non lo abbandonò più in seguito, anche se distratto da problemi di altra indole.

E appunto a tale aspirazione si debbono talune interessanti indagini intorno alle soluzioni miste di cloruro di cobalto, cloruri alcalini e cloruri

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

alcalino-terrosi; sulla cementazione degli acciai mediante composti volatili del boro ecc.

Di particolare rilievo le indagini condotte con fine tecnica sperimentale, intorno alle soluzioni miste di cloruro di cobalto, cloruri alcalini e cloruri alcalino-terrosi, tendenti alla identificazione di fenomeni associativi a mezzo di rilevazioni sistematiche di viscosità, di conduttività elettrica, di spettri di assorbimento.

L'esperienza acquisita in precedenza con lo studio delle leghe metalliche fu utilizzata più tardi dal Mazzetti per indagare su sistemi dove i componenti non sono dei metalli.

Studiò per tanto i sistemi binari che hanno come componente comune l'anidride borica associata, caso per caso, con gli ossidi: di piombo, di cadmio, di manganese e di litio, e, sempre in questa direzione, fece oggetto dei suoi studi il rilevamento del diagramma di stato del sistema: ammoniacca - perclorato ammonico e di quello: anidride solforosa-benzolo.

Di notevole interesse sono poi le ricerche dirette alla definizione delle condizioni di equilibrio nella reazione di doppio scambio fra clorato di calcio e cloruro potassico, ricerche le quali gli permisero di tracciare a 20° l'isoterma della coppia reciproca, ponendo in evidenza le condizioni pratiche quali occorre porsi onde ottenere i migliori risultati dallo scambio su detto.

Ma lo stesso indirizzo dei suoi studi universitari e la conseguente formazione mentale, sospingevano il Mazzetti verso i problemi applicativi della chimica fra i quali predilesse inizialmente quelli, svariati e promettenti, del settore dei combustibili, mentre verso il meriggio dell'esistenza furono i materiali da costruzione, e per precisare: i leganti idraulici, ad attrarre la sua attenzione.

Studia il cracking catalitico di distillati petroliferi alto bollenti, esamina taluni aspetti del problema della disidratazione spinta del catrame, nonché di quello, notevolmente complesso, della utilizzazione delle rocce asfaltiche. Si dedica con lena e porta a buon fine la « Rassegna statistica dei combustibili fossili nazionali » affidatagli dal Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Per la sua competenza specifica nel settore in questione fu prescelto per la direzione di una importante azienda industriale, ed Egli assolse codesto compito con perizia e coscienziosità; ma attratto dal richiamo, dalla suggestione della vita universitaria, della sua indipendenza, delle sue finalità, abbandona una posizione professionalmente invidiabile e ritorna alla Scuola.

Titolare ora della cattedra di Chimica applicata presso la Scuola d'ingegneria di Roma si dedica interamente alla organizzazione ed al potenziamento dell'Istituto che dirige, sia per l'aspetto delle possibilità di ricerca, sia, e particolarmente, per tutto ciò che è attinente al miglioramento della efficacia didattica, convinto assertore che la formazione dei giovani è il compito fondamentale del docente universitario.

Per assolvere convenientemente codesto compito nulla trascurò, anche a costo di sacrificio personale. Neppure quando le prime avvisaglie del male che più tardi doveva manifestarsi in forma violenta ed irreparabile, ne avevano già scosso la forte fibra.

Di comunicativa semplice e persuasiva, Carlo Mazzetti era veramente maestro nello sfrondare dal dettaglio informativo gli argomenti più complessi onde porne in risalto le sole linee basilari. Ma nello stesso tempo ben aggiornato alla evoluzione del progresso tecnologico dei vari capitoli che esponeva agli allievi.

Il disinteresse e la dedizione al dovere da compiere, affinatasi con gli anni in una più vasta e pacata visione di assieme, gli avevano procurato la stima dei colleghi, che ne ricercarono il consiglio e ne sollecitarono la collaborazione in differenti circostanze.

Chiamato alla direzione della Scuola degli ingegneri in un momento particolarmente delicato, espleta codesto mandato con tatto e comprensione, ma, parimente, con fermezza esemplare.

Componente per molti anni del Consiglio di amministrazione dell'Università di Roma, dell'apposito Comitato Tecnico e, più tardi, nominato pro-rettore, ha modo di far apprezzare le sue doti di amministratore oculato e prudente, e nello stesso tempo: spassionato e scrupoloso.

La Sua collaborazione è richiesta anche al di fuori dell'ambiente universitario.

Il Consiglio Nazionale delle Ricerche, che in tempi passati gli aveva affidato il Centro studi per i combustibili, lo chiama di poi a far parte di numerose commissioni di studio. Presidente della sezione laziale della Società Chimica italiana, componente del Consiglio di amministrazione delle Ferrovie dello Stato e della Commissione superiore per gli esplosivi, egli improntò lo espletamento delle sue mansioni con quella arguzia faceta che gli creò ovunque la simpatia ed oggi il rimpianto.

Soprattutto ai giovani collaboratori Egli aveva dedicato interamente gli ultimi anni della Sua laboriosa esistenza.

Animatore instancabile, ma nello stesso tempo gioviale e comprensivo, si era preoccupato, fino all'ultimo, di facilitare loro l'ascesa della erta scala dei valori sociali e professionali: con l'esempio della dedizione al lavoro e della serietà degli intenti, con il continuo, garbato e intelligente incitamento, con il dotare l'Istituto che dirigeva, con dovizia di mezzi sperimentali onde nulla mancasse a chi volesse e potesse salire sempre più in alto.

Sono appunto i giovani i quali, continuando con successo sulla scia del Maestro e tesaurizzando i Suoi insegnamenti, ravviveranno di continuo la di Lui memoria.

A noi anziani non resta che partecipare con mesta, sincera affettuosità alla unanime manifestazione di stima e di cordoglio che ha ovunque suscitato la dipartita dell'Amico.

PERSONALE ACCADEMICO

La Classe saluta con un vibrante applauso il Presidente Giordani, il quale ringrazia commosso. Dà quindi la parola al Collega Malquori che commemora il compianto Socio Carlo Mazzetti.

Il Presidente ringrazia il prof. Malquori per la sua elevata orazione e ricorda le altissime doti morali e la dedizione alla scuola del compianto Collega, cui il Presidente stesso fu legato da vincoli di antica e profonda amicizia, che risalgono a quarant'anni fa, quando entrambi iniziarono la loro carriera scientifica sotto la guida di Emanuele Paternò.

Rinnova quindi ai familiari del prof. Mazzetti l'espressione del più vivo cordoglio dell'Accademia e suo personale.

Il prof. Giordani comunica la dolorosa notizia della morte del Socio Nazionale della Categoria V (Sezione Botanica) Alberto Chiarugi, avvenuta in Firenze il 25 febbraio c. a.

Alberto Chiarugi, Professore nell'Università di Firenze, è stato uno dei più illustri cultori di Botanica e ha svolto nel campo della morfologia vegetale e dell'embriologia un'opera assai feconda, tanto che alcuni scambi fondamentali delle odierne conoscenze di embriologia sono universalmente indicati con il suo nome.

Figlio di Giulio Chiarugi, insigne Maestro di anatomia umana e anche egli Socio Nazionale dell'Accademia, Alberto Chiarugi ha degnamente continuato le tradizioni scientifiche della sua famiglia, fondando una fiorente scuola tra le più numerose e le più attive della Botanica italiana e lasciando in questa disciplina una impronta indelebile.

Il Presidente, mentre assicura che il compianto Collega sarà degnamente commemorato in una delle sedute del prossimo anno, eleva un reverente pensiero d'omaggio alla Sua memoria.

Il Presidente, riferendosi allo stato delle commemorazioni dei Soci, comunica che i Colleghi Sansone e Deaglio stanno predisponendo rispettivamente i necrologi dei proff. Ugo Amaldi e Trabacchi e che, nella seduta di maggio del corrente anno, il Collega Chisini commemorerà il prof. Brusotti.

Nel prossimo anno accademico, il Socio Picone rievocherà l'opera e la figura del prof. Caccioppoli, mentre la commemorazione del prof. Pierantoni sarà tenuta dal Collega Ghigi. Inoltre il Socio Semerano potrà, a sua scelta, o commemorare il prof. Miolati o inviare un necrologio per la pubblicazione negli Atti.

Debbono poi essere destinati gli oratori per le commemorazioni dei proff. De Lorenzo, Pavari, Andreatta e Chiarugi. Circa la prima di tali commemorazioni, il Presidente, dopo aver premesso che la stessa non può che essere affidata al Collega D'Erasmo, ricorda che, in considerazione della particolare figura di studioso del prof. De Lorenzo, il quale fu, oltre che geologo insigne, appassionato umanista e cultore, in particolare, degli studi atti-

nenti alle religioni orientali, la Presidenza aveva ritenuto opportuno che, nella commemorazione stessa, fosse ricordato anche l'umanista e, a tal fine, aveva proposto di affiancare al Socio D'Erasmus un Collega della Classe di Scienze morali, storiche e filologiche, che era stato designato nella persona del prof. Pettazzoni. Scomparso, purtroppo, il prof. Pettazzoni, la Presidenza si è ora rivolta al Collega Pagliaro, il quale ha cortesemente accettato l'incarico.

Per la commemorazione del prof. Andreatta viene designato il Socio Bianchi, mentre per quelle dei proff. Chiarugi e Pavari, la Classe dà mandato al Presidente di interpellare i Colleghi Negri e Tonzig.

COMUNICAZIONI VARIE

Il prof. Giordani ha il dolore di informare la Classe che oggi è purtroppo deceduto, a soli 48 anni di età, il dott. Mario Di Domizio, Direttore Generale dell'Istruzione Superiore al Ministero della Pubblica Istruzione, componente dei Comitati Nazionali del C.N.R. e fervido animatore della sperimentazione scientifica nelle Università italiane.

Dopo aver ricordato la preziosa opera svolta, per molti anni, dal dottor Di Domizio al servizio della organizzazione universitaria, alla quale dedicò la sua appassionata attività e la sua grande esperienza, il Presidente, certo di interpretare gli unanimi sentimenti dei Colleghi, assicura che farà pervenire alla famiglia Di Domizio l'espressione della viva partecipazione dell'Accademia al suo gravissimo lutto.

Porge quindi il cordiale saluto dell'Accademia e suo personale ai professori Lipman Bers, dell'Università di New York e Esayas Georg Kundert dell'Università di Baton Rouge (Louisiana).

Il Presidente dà notizia alla Classe di un appello della « Deutsche Akademie der Wissenschaften » di Berlino contro la ripresa delle attività antisemitiche e, al fine di dare all'iniziativa l'adesione dell'intera Accademia, si riserva di interpellare l'altra Classe.

Comunica poi che in Francia è stata costituita una Associazione intitolata ai nomi di « Frédéric et Irène Joliot-Curie », che si propone di onorare i due scienziati e di raccogliere i documenti originali che li riguardano.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Righini presenta un Atlante della Nebulosa di Orione, eseguito dai proff. K. Wurm e L. Rosino, sotto gli auspici della « Joachim Jungius Gesellschaft der Wissenschaften » di Amburgo e del Centro di Astrofisica del Consiglio Nazionale delle Ricerche e ne parla brevemente, mettendo in evidenza come l'Atlante, il primo che illustri la Nebulosa di Orione, contenga

riproduzioni fotografiche degli originali eseguiti con il riflettore 122 cm., F:5 dell'Osservatorio di Asiago, con l'impiego di speciali filtri liquidi. L'opera si compone di 26 fogli tratti da 17 tavole originali, scelte tra un copiosissimo materiale.

Il Socio D'Ancona presenta il volume XI (supplemento) dell'« Archivio di Oceanografia e Limnologia », contenente gli Atti del Simposio sulla classificazione delle Acque salmastre, svoltosi a Venezia dall'8 al 14 aprile 1958, presso la sede del Centro Nazionale di Studi Talassografici del Consiglio Nazionale delle Ricerche, con il patrocinio e l'aiuto finanziario della Unione Internazionale delle Scienze Biologiche (I.U.B.S.), cui la Società di Limnologia aderisce quale una Sezione.

L'oratore osserva come tale Convegno abbia consentito di mettere in contatto i problemi riguardanti le acque salmastre comprese nei mari della Europa Settentrionale con quelli propri del Mediterraneo e abbia dato come risultato un sistema di classificazione valido per tutti gli ambienti salmastri, che è stato detto « sistema di Venezia ».

Il Socio Polvani presenta il supplemento al volume XV, serie X, del *Nuovo Cimento* (N. 1 - 1960 - 1° trimestre), dal titolo « Research on crystalline synthetic high polymers with a sterically regular structure », che raccoglie gli studi del Collega Natta e dei suoi collaboratori sugli alti polimeri.

Il prof. Polvani, a nome della Società Italiana di Fisica, esprime al predetto Collega i più vivi ringraziamenti per aver consentito al *Nuovo Cimento* di poter pubblicare gli importanti risultati conseguiti da lui e dalla sua scuola.

Il Presidente Giordani è lieto dell'occasione per rinnovare al Socio Natta l'espressione del suo compiacimento e della sua ammirazione per l'opera veramente eccezionale che egli ha svolto e che torna a tutto onore della scienza italiana.

Il Socio Picone presenta il « IV Manuale per le applicazioni tecniche del calcolo », con le seguenti parole:

« Ho l'onore di offrire in omaggio all'Accademia, il 4° *Manuale per le applicazioni tecniche del Calcolo*, compilato dall'Istituto Nazionale per la Applicazioni del Calcolo e pubblicato dall'Editore Cremonese.

« Questo manuale ha il titolo: *Calcolo delle volte cilindriche circolari sottili* e una prefazione introduttiva del nostro amato consocio Giulio Krall. Ha lo scopo di fornire all'ingegnere che deve progettare una volta cilindrica sottile - la cui sezione normale sia un settore circolare, ed anche un cerchio intero, nel qual caso la volta degenera in un tubo - una completa raccolta di tavole numeriche che gli consentano di calcolare con rigore le tensioni che nascono nella volta per effetto di carichi che deve sopportare.

« Alla compilazione di queste tavole, come pure di quelle dei manuali precedenti, destinate al calcolo di altre importanti strutture, si perviene mediante l'integrazione numerica di talune equazioni differenziali ordinarie o a derivate parziali, che non può assolutamente essere richiesta all'ingegnere, consentita da metodi d'integrazione che riposano su basi puramente matematiche ed esigono l'impiego di un calcolatore elettronico ».

Il Socio Puntoni presenta la V edizione della sua «Microbiologia medica» in due volumi, il primo dei quali si riferisce alla Batteriologia generale e alla Batteriologia speciale, mentre il secondo è dedicato alla trattazione, generale e speciale, della Micologia, della Protozoologia, della Virologia.

L'opera, che è stata sottoposta ad un minuto lavoro di aggiornamento e di revisione, per adeguarla ai nuovi problemi dottrinali e applicativi determinati dai continui progressi della Microbiologia, ha conservato un indirizzo pratico, trattando completamente la parte applicativa, dalle nozioni più elementari alle più complesse e limitando invece allo stretto necessario lo svolgimento dei problemi a carattere essenzialmente scientifico. Mentre poche aggiunte o modificazioni sono state apportate alla Micologia e alla Protozoologia, l'ultima parte, riguardante i *virus*, ha subito un completo rifacimento che ha impresso alla trattazione un nuovo carattere, in considerazione del fatto che il campo dei *virus* è quello che ha avuto la più grande evoluzione e che ha realizzato fondamentali applicazioni pratiche nei metodi di osservazione, di coltura e di diagnosi.

Il Presidente Giordani si compiace vivamente con il Collega Puntoni per la sua attività scientifica, e, dopo aver ringraziato tutti i Soci che hanno offerto opere in omaggio, presenta a sua volta, il fascicolo 6 dei Rendiconti (dicembre 1959), al quale seguirà tra pochissimi giorni il primo del nuovo anno esprimendo un sincero ringraziamento ai Segretari accademici per il ritmo veramente lusinghiero della pubblicazione.

Il Segretario accademico presenta le pubblicazioni inviate in omaggio all'Accademia.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci: Sansone, Miranda, Righini, Agostinelli, Cotronei, Stefanelli, Segre, Trevisan, Montalenti, Leonardi, Margaria, Natta e Quilico.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Oltre ai lavori pubblicati in questo fascicolo, sono state presentate le seguenti Note:

NATTA G., FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. e GANIS P. – Polimerizzazione stereospecifica di trans-alchenil esteri (pres. dal Socio G. NATTA).

PANNARIA F. – Principio di scambio nel cronotopo (pres. dal Socio F. SEVERI).

TACOLI M. L. – Alcuni aspetti della fauna triassica e Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali. Nota preliminare (pres. del Corrisp. L. TREVISAN).

CONGRESSI

Il Presidente riferendosi a quanto già comunicato nella seduta del 12 dicembre 1959, ricorda ai Colleghi, nell'eventualità che alcuno di essi abbia in

animo di parteciparvi, che l'Accademia è stata invitata alle seguenti manifestazioni scientifiche:

A) VII Giornata della Società Geologica nella Repubblica Democratica Tedesca (Berlino-Est, probabilmente 17-22 maggio 1960);

B) Internazional Congress for Logic, Methodology and Philosophy of Science (Stanford - U.S.A. - 24 agosto-2 settembre 1960);

C) X Congresso Internazionale di Meccanica Applicata (Stresa, 31 agosto-7 settembre 1960).

Comunica infine che dal 18 al 26 luglio p. v. avranno luogo a Londra le celebrazioni del tricentenario della Royal Society, alle quali il Presidente stesso confidava di poter prendere parte in rappresentanza dell'Accademia. Poiché egli ha ora ragione di ritenere che non gli sarà possibile recarsi a Londra, prega la Classe di voler designare un rappresentante.

Il Socio Cotronei propone il nome del Collega Segre e la Classe si associa ad unanimità.

Il Socio Segre dichiara di accettare e ringrazia la Presidenza e i Colleghi per la fiducia accordatagli.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 12 marzo 1960

- Archivio di Oceanografia e Limnologia*. Vol. XI, 1959, supplemento.
- Atti della «Giornata» medico-sociale sul reumatismo promossa dall'Istituto di Medicina Sociale in collaborazione con l'Ordine dei Medici di Vicenza*. Roma, Istituto di Medicina Sociale, 1959. Pp. 178, in-8°.
- CALIGO Domenico e DE SCHWARZ M. J. — *Calcolo delle volte cilindriche circolari sottili*. Prefazione di G. Krall. Roma, Edizioni Cremonese, 1960. Pp. XVI-332, in-16°, con figg. (Istituto per le Applicazioni del Calcolo, pubblicazione n. 554. Manuali per Applicazioni Tecniche del Calcolo, IV).
- Derev'ja i kustarniki Alma-Atynskogo botaničeskogo sada*. Pod redakcij kandidata biologičeskich nauk A. M. Mušegjana. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1959. Pp. 277, in-8°, con figg.
- DE SCHWARZ M. J. — Vedi: CALIGO Domenico e DE SCHWARZ M. J.
- FANTOLI Amilcare. — *Contributi preliminari alla climatologia dell'Etiopia*. III: *Neghelli, Bonga, Lechēnti, Oletta, Dessiè*. Estr. da «Rivista di Meteorologia Aeronautica», 1960, n. 1.
- KRALL G. — Vedi: CALIGO Domenico e DE SCHWARZ M. J.
- MUŠEGJAN A. M. — Vedi: *Derev'ja i kustarniki Alma-Atynskogo botaničeskogo sada*.
- MUSIN A. Č. — *Razrabotka pologopadajuščih rudnyh mestoroždenij sistemoj s otkrytym očistnym prostranstvom primenitel'no k uslovijam Džezhazgana*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1959. Pp. 347, in-8°, con figg.
- Nuovo (Il) Cimento*. Supplemento. N. 1, 1960, 1° trimestre (Supplemento al vol. XV, s. 10^a).
- OSVALDS V. — Vedi: OSVALDS Z. and OSVALDS V.
- OSVALDS Z. and OSVALDS V. — *Trigonometric parallaxes of fifty eight stars determined by photography with the Mc Cormick 26-inch refractor*. Estr. da «Astronomical Journal», vol. LXIV, 1959, n. 7.
- PALMGREN Alvar — *Carex-gruppen Fulvella Fr. i Fennoskandien*. I. Helsinki, Societas pro Fauna et Flora Fennica, 1959. Pp. 165, in-8°, con 25 tavv. (Flora Fennica, II).
- POMINI Luigi — *I botanici ed i naturalisti della Valsesia*. Vercelli, Tip. Gallo, 1959. Pp. 191, in-8° (Collana Culturale Scientifica dell'Istituto Tecnico Agrario di Vercelli, 9).
- PRESNJAKOV A. A. — *Plastičnost' metalličeskich splavov*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kaz. SSR, 1959. Pp. 211, in-8°, con figg.
- PUNTONI Vittorio — *Microbiologia Medica*. 5^a ed. completamente aggiornata. Vol. I: *Batteriologia generale e speciale*; vol. II: *Micologia - Protozoologia - Microbi di incerta sede e virus filtrabili*. Roma, Edizioni Moderne, 1958-59. Voll. 2, in-8°, con figg.
- RIGAUX Fernand — *Les Observatoires astronomiques et les astronomes*. Bruxelles, Observatoire Royal de Belgique, 1959. Pp. 452, in-8°.
- ROSINO L. — Vedi: WURM K. and ROSINO L.
- WURM K. and ROSINO L. — *A monochromatic atlas of the Orion Nebula*. Sponsored by the Joachim Jungius Gesellschaft der Wissenschaften, Hamburg and Centro d'Astrofisica del Consiglio Nazionale Ricerche Sezione II, Asiago, Asiago, Osservatorio Astrofisico di Asiago, Sternwarte Hamburg - Bergedorf, 1959. Pp. 8 - 26 tavv., in-4°.

PREMI IN CORSO DI ASSEGNAZIONE
PRESSO L'ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ELENCO DEI CONCORRENTI

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO NAZIONALE
PER LA FISIOLOGIA E LA PATOLOGIA

(Scadenza 31 dicembre 1959 - Premio L. 1.000.000)

1. BOLOGNARI ARTURO. — «Recenti vedute sulla struttura, sull'ultrastruttura, sullo stato fisico-chimico e sulle attività funzionali del nucleolo» (cinque copie).

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO «BATTISTA GRASSI»

(Scadenza 31 dicembre 1959 - Premio L. 300.000)

1. BOLOGNARI ARTURO. — 1. «Sulla reazione Feulgen-positiva del nucleolo». — 2. «Ancora sulla determinazione del volume di organi di piccole dimensioni». — 3. «Ricerche sugli ovociti in accrescimento di *Mytilus galloprovincialis* Lamk (Moll. Lam. Fil.)». — 4. «Le lamine respiratorie supplementari di *Gonostoma denudatum* Raf. (Telco. Sternop.) e loro particolare vascolarizzazione». — 5. «Osservazioni sull'apparato nucleolare di *Patella coerulea* L. durante il corso dell'accrescimento ovocitario». — 6. «Caratteri ultrastrutturali dell'apparato nucleolare degli ovociti di *Patella coerulea* L. durante il loro accrescimento». — 7. «Osservazioni al microscopio elettronico sulla formazione del vitello negli ovociti di *Patella coerulea* L. con qualche considerazione sulle granulazioni ribonucleoproteiche del citoplasma e sull'apparato del Golgi». — 8. «Processi vitellogenetici di *Aplysia depilans* L. osservati al microscopio elettronico con ulteriori considerazioni sull'apparato del Golgi». — 9. «Ultrastructure of nucleoli in oocytes of *Patella coerulea*». — 10. «Esperienze con enzimi sui nucleoli degli ovociti in accrescimento di *Mytilus galloprovincialis* Lam. e di *Patella coerulea* L.». — 11. «Osservazioni al microscopio elettronico sui globuli purinici del corpo bianco di *Octopus vulgaris* Lam.». — 12. «Tecnica per la messa in evidenza al microscopio elettronico dell'azione della ribonucleasi sulle ultrastrutture citoplasmatiche granulari degli ovociti di *Patella coerulea* L.» (in collab. con G. G. Calapaj). — 13. «Caratteri ultrastrutturali dei dittosomi (corpi del Golgi) degli ovociti di *Aplysia depilans* L.». — 14. «Sui caratteri ultrastrutturali dei nucleoli degli ovociti in accrescimento di alcune specie di Molluschi». — 15. «Esame morfologico e volumetrico dell'ipofisi di Teleostei abissali e bentonici» (in collab. con M. P. Albanese). — 16. «Sull'impiego del cloruro di platino come sostanza di impregnazione» (in collab. con M. Albanese e A. Donato). — 17. «Osservazioni al microscopio elettronico sul condrioma e sulle granulazioni acidofile e basofile delle cellule del corpo bianco dei Molluschi Cefalopodi». — 18. «Recenti vedute sulla struttura, sull'ultrastruttura, sullo stato fisico-chimico e sulle attività funzionali del nucleolo (di tutto tre copie).

2. CHIEFFI GIOVANNI. — 1. «Sex differentiation and experimental sex reversal in Elasmobranch Fishes». — 2. «Azione del testosterone sul differenziamento sessuale di *Triturus cristatus carnifex*». — 3. «Ricerche sul metabolismo del testosterone e dell'estradiolo 17 beta da parte di larve di *Bufo vulgaris*, *Rana esculenta* e *Triton cristatus*» (in collab. con E. De Lutio). — 4. «Experimental sex reversal of Amphibian larvae and sex hormone metabolism». — 5. «Il metabolismo del testosterone da parte di *Lebistes reticulatus* e di *Gambusia holbrooki*: ricerche *in vivo*» (in collab. con E. De Lutio). — 6. Variazioni del contenuto della fosfatasi alcalina nell'intestino di *Rana esculenta* durante la metamorfosi (in collab. con M. Carfagna). — 7. «Comportamento della fosfatasi alcalina nell'intestino di larve di Anfibi anuri durante la metamorfosi» (in collab. con M. Carfagna). — 8. «Il contenuto in lipidi e steroidi del corpo luteo di alcuni Selaci: Ricerche istochimiche preliminari» (in collab. con M. Rattazzi). — 9. «Origine preovulatoria dei corpi lutei in *Torpedo marmorata*» (in collab. con L. Gualà). — 10. «Larval and adult haemoglobins of the Cyclostome *Petromyzon planeri*» (in collab. con M. Adinolfi). — 11. «Haemoglobin Pattern of the Cyclostome *Petromyzon planeri* during the course of development» (in collab. con M. Adinolfi e M. Siniscalco). — 12. «Gli animali di laboratorio». (di tutto tre copie).

3. GHIRARDELLI ELVEZIO. — 1. «La rigenerazione in *Spadella cephaloptera* Busch». — 2. «La rigenerazione in *Spadella cephaloptera* Busch: influenza del capo sulla rigenerazione della regione caudale». — 3. «La struttura delle pinne e la istogenesi rigenerativa in *Spadella cephaloptera* Busch». — 4. «Osservazioni sulla deficienza dei poteri rigenerativi nei Chetognati. Considerazioni sui rapporti fra riproduzione agamica e determinazione del ceppo germinale». — 5. «Osservazioni preliminari sulla corona ciliata in *Spadella cephaloptera* Busch. (Chaetognatha)». — 6. «Habitat e biologia della riproduzione nei Chetognati». — 7. «L'apparato riproduttore femminile nei Chetognati». — 8. «Su di un esemplare di *Platichthys flesus italicus* (Günther) anomalo». — 9. «Contribution à l'étude de la biologie des soles (*Solea solea*) en moyenne Adriatique». — 10. «Contribution à la connaissance de la biologie du merlu. (*Merluccius merluccius* L.) en moyenne Adriatique» (di tutto tre copie).

4. GULI EDMONDO. — 1. «Erfahrungen in den Embryopathien und Kyematopathien» (in collab. con A. Giordano e G. Grampa). — 2. «Rilievi istopatologici sulla toxoplasmosi sperimentale». — 3. «Criteri diagnostici differenziali nella toxoplasmosi animale» (in collab. con B. Parisio). — 4. «Sintropia eccezionale di fetopatie: toxoplasmosi e citomegalia» (in collab. con L. Tropeano). — 5. «Rilievi istopatologici e considerazioni patogenetiche sulla toxoplasmosi sperimentale» (di tutto tre copie).

5. MILANI RICCARDO. — 1. «Osservazioni sugli scleriti dei segmenti terminali di individui sessualmente anormali di *M. domestica* L.» (in collab. con L. Rivosecchi). — 2. «Malformazioni e mutazioni di *Musca domestica* L. di interesse per la conoscenza dei segmenti terminali maschili dei Ditteri» (in collab. con L. Rivosecchi). — 3. «Errori genetici in ricerche sulla ereditarietà della resistenza agli insetticidi». — 4. «Some aspects of genetics research on insecticide resistance». — 5. «Osservazioni sulla lotta chimica contro gli artropodi di interesse agrario». — 6. «Ricerche genetiche sulla resistenza al DDT in *Musca domestica*. Concatenazione del gene *kdr* (knockdown-resistance) con due mutanti morfologici» (in collab. con A. Travaglini). — 7. «Ricerche genetiche sulla resistenza degli insetti alla azione delle sostanze tossiche». — 8. «The genetics of the house-fly (*Musca domestica*): new mutants, linkage groups and abnormal segregations». — 9. «Esperimenti di incrocio tra due ceppi DDT-resistenti di *Musca domestica* L. di origine diversa» (in collab. con A. Travaglini). — 10. «Fertilità, rapporto-sessi e segregazione del mutante *bwb* in incroci tra ceppi geograficamente separati di *Musca domestica* L.» (in collab. con M. G. Franco). — 11. «Comportamento ereditario della resistenza al DDT in incroci tra il ceppo *Orlando-R* e ceppi *kdr* e *kdr*⁺ di *Musca domestica* L.» (in collab. con M. G. Franco). — 12. «Differenze osservate tra ceppi di *Musca domestica* L. nelle variazioni di risposta ai trattamenti tossicologici determinate da condizioni sperimentali». — 13. «Ricerche su innesti omoplastici in *Mus musculus*. — I. Introduzione, notizie tecniche, considerazioni generali» (in collab. con G. Lupo e A. Formigoni). — 14. «Ricerche su innesti omoplastici in *Mus musculus*. — II. Innesti in seno alla linea

C57BL6 ed a linee W^wW (in collab. con G. Lupo e A. Formigoni). — 15. « Ricerche su innesti omoplastici in *Mus musculus*. — III. Sulla morfologia degli innesti cutanei omoplastici » (in collab. con L. Mosca e G. Lupo). — 16. « Genetical considerations on insect resistance to insecticides » (di tutto tre copie ad eccezione del n. 3 pervenuto in due copie).

6. MINGANTI ANTONIO. — 1. « Inhibition of melanogenesis in *Phallusia* embryos (Ascidians) ». — 2. « Action of tyrosinase inhibitors on respiratory systems of *Phallusia* eggs and embryos (Ascidians) ». — 3. « Experiments on the respiration of *Phallusia* eggs and embryos (Ascidians) ». — 4. « Blood anticoagulant activity of sulphated ovular mucins of Amphibians ». (in collab. con G. Bellia). — 5. « Ricerche sulla mucina ovulare di *Triton cristatus* » (in collab. con T. D'Anna). — 6. « A histochemical investigation of alkaline phosphatase in *Tubifex* embryos » (in collab. con F. Mancuso-Palazzo). — 7. « Sulla costituzione chimica degli involucri ovulari negli Animali ». — 8. « Sulla composizione della mucina ovulare di *Discoglossus pictus* » (in collab. con T. D'Anna). — 9. « Lo sviluppo di andromerogoni ibridi *Ascidia malaca* (♀) × *Phallusia mamillata* ♂ ». — 10. « Resistenza all'attacco batterico di gelatine ovulari di Anfibi » (in collab. con S. Minafra). — 11. « An analysis of the jelly substance of *Paracentrotus lividus* eggs » (in collab. con E. Vasseur). — 12. « Studio citologico di andromerogoni ibridi *Ascidia malaca* (♀) × *Phallusia mamillata* ♂ (Ascidie) ». — 13. « Androgenetic hybrids in Ascidians. — I. *Ascidia malaca* (♀) × *Phallusia mamillata* ♂ ». — 14. « Lo sviluppo embrionale e il comportamento dei cromosomi in ibridi tra 5 specie di Ascidie » (di tutto tre copie).

7. PAPI FLORIANO. — 1. « Sopra un nuovo Turbellario arcoforo di particolare significato filético e sulla posizione della fam. *Hofsteniidae* nel sistema dei Turbellari ». — 2. « Tre nuovi Gastrotrichi mediterranei ». — 3. « Un Turbellario con lo scheletro: *Acanthomacrostromum Spiculiferum* N. Gen. N. Sp. » (in collab. con B. Swedmark). — 4. « Specie nuove o poco note del gen. *Macrostromum* (turbellaria macrostomida) rinvenute in Italia ». — 5. « Ricerche su alcuni generi affini della fam. Typhloplanidae (*Turbellaria Neorhabdocoela*) ». — 6. « Sopra due Turbellari rinvenuti nell'*humus* dell'Orto Botanico Pisano ». — 7. « Nuove ricerche sull'orientamento e il senso del tempo di *Arctosa perita* (Latr.) (Araneae Lycosidae) » (in collab. con L. Serretti e S. Parrini). — 8. « Sull'orientamento astronomico in specie del Gen. *Arctosa* (Araneae Lycosidae) ». — 9. « Nuovi reperti sull'orientamento lunare di *Talitrus Saltator* Montagu (Crustacea Amphipoda) » (in collab. con L. Pardi). — 10. « Sulla presenza di alcuni foraminiferi nell'acqua di una sorgente delle terme di Montecatini » (in collab. con G. Tavani). (di tutto tre copie).

8. SABBADIN ARMANDO. — 1. « Il ciclo biologico di *Ciona intestinalis* (L.), *Molgula manhattensis* (De Kay) e *styela plicata* (Lesueur) nella Laguna Veneta ». — 2. « Analisi sperimentale dello sviluppo delle colonie di *Botryllus schlosseri* (Pallas) [Asciidiacea] ». — 3. « Regulative powers and the determination of "situs viscerum" in the budsof *Botryllus schlosseri* (Pallas) [Asciidiacea] ». — 4. « Trapianto autoplastico del mesoderma intermedio in embrioni di *Discoglossus pictus*. Sviluppo dell'apparato renale, dell'interrenale e delle creste genitali ». — 5. « Sur les caractéristiques du cycle biologique de quelques Ascidies dans la Lagune de Venise, en rapport avec le régime thermique ». — 6. « Alcune osservazioni sullo sviluppo dell'apparato renale, dell'interrenale e delle creste genitali di *Discoglossus pictus*, in esperimenti di trapianto autoplastico del mesoderma intermedio ». — 7. Autofecondazione nelle colonie di *Botryllus schlosseri* (Pallas). — 8. « Primi risultati dell'analisi genetica della pigmentazione di *Botryllus schlosseri* (Asciidiacea) ». — 9. « Sviluppo e differenziamento delle gonadi in *Lacerta sicula campestris* (Betta) » (in collab. con G. Marin) (di tutto tre copie).

9. STARKOFF OLEGH. — 1. « Sulla presenza in Italia di *Argas Persicus* (Oken, 1818) ». — 2. « Cenni storici sulle nostre conoscenze intorno alle zecche con particolare riguardo all'Italia ». — 3. « Un caso di miasi delle vie urinarie da *Fannia canicularis* (L.) ». — 4. « *Ixodoidea* della Sicilia ». — 5. « Contributo alla conoscenza dell'acarofauna di Roma e dintorni. — Nota IV. Sottordine *Mesostigmata* ». — 6. « Contributo alla conoscenza dell'acarofauna di Roma e dintorni. — Nota V. « Superfamiglia *Ixodoidea* ». — 7. « *Ixodoidea* d'Italia — Studio monografico » (di tutto tre copie).

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO «LUIGI D'AMATO»

(Scadenza 31 dicembre 1959 - Premio L. 150.000)

1. ARA MARISA. — 1. «Sul comportamento del titolo antistafilolisinico nelle malattie reumatiche» (in collab. con M. Giordano e E. Drammis). — 2. «Sul comportamento della colesterolemia in soggetti trattati con prednisone e prednisolone» (in collab. con M. Giordano e G. Borrelli). — 3. «Sull'uso di un'acqua minerale clorurato-sodica in soggetti iposurrenali» (in collab. con M. Giordano). — 4. «Ricerche cliniche sull'azione delle acque medio-minerali sulla escrezione dell'acido urico» (in collab. con M. Giordano). — 5. «Valore clinico del titolo antistafilolisinico nelle malattie reumatiche» (in collab. con M. Giordano e E. Drammis). — 6. «Valore clinico della determinazione della proteina reattiva C nelle malattie reumatiche» (in collab. con M. Giordano). — 7. «Ricerche sul ricambio idrico e salino in soggetti trattati con acque minerali clorurato-sodiche» (in collab. con M. Giordano). — 8. «Ricerche cliniche sulla fango-balneo-terapia radioattiva» (in collab. con M. Giordano, D. Paolucci, G. Ferrandino). — 9. «Comportamento del metabolismo idrico-salino in corso di fango-balneo-terapia radioattiva» (in collab. con M. Giordano, D. Paolucci, G. Ferrandino). — 10. «Aspetti del ricambio lipidico in infermi affetti da forme varie di malattie reumatiche croniche in corso di fango-balneo-terapia con acque radioattive» (in collab. con M. Giordano, G. B. Odoardi, M. Rambaldi). — 11. «Il comportamento del lipidogramma e della colesterolemia in soggetti diabetici in corso di trattamento con carbutamide e tolbutamide» (in collab. con G. B. Odoardi, M. Rambaldi, G. Tirri). — 12. «Un'associazione fenil-butazone-prednisone nella terapia delle malattie reumatiche e dell'asma bronchiale» (in collab. con M. Giordano e G. Tirri). — 13. «Ricerche cliniche sul "Fattore reumatoide"» (in collab. con M. Giordano e E. Drammis) (di tutto tre copie).

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO DEL MINISTERO DELLA PUBBLICA ISTRUZIONE PER LE SCIENZE MATEMATICHE

(Scadenza 29 febbraio 1960 - Premio L. 250.000)

- 1. AMENDOLA MORENO MARIA.** — «Introduzione alla didattica della geometria razionale».
- 2. BARBARESCHI FINO MARIA ANTONIETTA.** — «Aritmetica per la scuola media».
- 3. BARBATELLI RICCARDO.** — «Su alcune ipotesi che permettono di interpretare la equazione di Einstein come un integrale primo dell'equazione di Newton e le conseguenze che se ne deducono». (Concorre, con lo stesso lavoro, anche alle Scienze fisiche).
- 4. BARGERÒ RIVELLI ELSA.** — «Invarianti proiettivi di una calotta del 2° ordine e di un elemento curvilineo del 3° ordine».
- 5. BERNASCONI CARLO.** — 1. «Sulle formule per le osservazioni di differente precisione sopra una medesima grandezza e sulla compensazione rigorosa di misure miste lineari e angolari». — 2. «La risoluzione dell'equazione di Laplace nel campo esterno a uno sferoide». — 3. «Sulla variazione della densità nell'interno della terra». — 4. «Il campo sulla superficie di solidi di rotazione che si trovano a potenziale costante». (Con i nn. 2, 3, 4 concorre anche alle Scienze fisiche).
- 6. CASELLI VINCENZO.** — «Espressione analitica di tutti i numeri primi dispari».
- 7. CHELAZZI MIRKO.** — 1. «La determinazione grafica degli angoli». — 2. «Le leggi relative al campo magnetico rotante». (Con gli stessi lavori concorre anche alle Scienze fisiche).
- 8. FADINI ANGELO.** — 1. «Osservazioni su un teorema elementare di geometria». — 2. «Elementi eccezionali nelle geometrie ordinarie ed intermedie». — 3. «Algebre di ma-

trici diagonali ed algebre di Boole collegate a particolari classi modulo n .», — 4. «Composizione delle algebre (algebre appoggiate ad un'altra algebra)», — 5. «Riducibilità alle quadrature di sistemi differenziali lineari omogenei dovuta a speciali simmetrie della matrice dei coefficienti. — Nota I: Sistemi a matrice ciclica i cui elementi sono numeri», — 6. «Idem — Nota II: Sistemi a matrice ciclica i cui elementi sono matrici», — 7. «Sull'integrazione di un sistema di equazioni differenziali lineari omogenee la cui matrice dei coefficienti è composta mediante matrici circolanti», — 8. «Algebra tetravalente di livelli».

9. FODDIS IRENEA. — «Sull'esistenza di soluzioni periodiche per una particolare classe di equazioni differenziali ordinarie del secondo ordine».

10. FRAIO FRANCESCO. — «Forme geometriche e calcoli matematici con steli di canapa».

11. FRUMENTO MINUTO MARGHERITA. — «Intorno ad una particolare congruenza algebrica di rette».

12. LOSI REMO ANTONIO. — «Rettificazione approssimata della circonferenza».

13. MANARINI MERRI ANNA MARISA. — 1. «Sulla propagazione delle onde piane nei conduttori in moto», — 2. «Sulla velocità dell'energia elettromagnetica nei cristalli in moto», — 3. «Un teorema di unicità per le equazioni di Maxwell-Minkowski», — 4. «Considerazioni sulla propagazione guidata e libera delle onde elettromagnetiche nei mezzi in moto». (Con gli stessi lavori concorre anche alle Scienze fisiche).

14. MARTINO CAIO MANLIO. — 1. «Eliminazione delle formule ricorrenti per esprimere la somma delle potenze simili dei numeri naturali», — 2. «Aritmetica — Corso di matematica per la Scuola media inferiore», — 3. «Geometria — Corso di matematica per la Scuola media inferiore», — 4. «Algebra — Corso di matematica per la Scuola media inferiore». (I nn. 2, 3 e 4 fuori concorso).

15. MASTROCINQUE CORRADO. — «Relazioni intrinseche fra la clotoide ed i suoi cerchi osculatori».

16. MAZZERI GIOVANNI. — «Valutazione di prestiti indivisi — Studio».

17. MILANESE BATTISTA. — «Lezioni di trigonometria piana». (Concorre, con altro lavoro anche alle Scienze fisiche).

18. MOGGIO MARIA. — «Aritmetica per la scuola media».

19. PENSAVALLE ANTONINO. — «Sull'integrazione di un sistema di equazioni differenziali lineari omogenee a coefficienti dipendenti da una funzione di X e da una costante».

20. PEZZANA MARIO. — 1. «Relazione tra la differenziabilità e la sommabilità delle derivate di una funzione assolutamente continua», — 2. «Differenziabilità delle funzioni lipschitziane generalizzate», — 3. «Un metodo per la risoluzione delle equazioni e dei sistemi algebrici per successive approssimazioni», — 4. «Derivate uniche successive delle funzioni di più variabili», — 5. «Sulla differenziabilità delle funzioni di più variabili reali». (Il n. 5 è fuori concorso).

21. PIGNATARO SALVATORE. — 1. «Sulle terne pitagoriche», — 2. «Sulla rappresentazione dei numeri dispari mediante forme canoniche binarie», — 3. «Risoluzione della equazione $X^3 + Y^3 = Z^3$ ».

22. RICCI MAZZONE FILOSINA. — «Trigonometria».

23. ROSATI LUIGI. — 1. «Sui gruppi a fattoriali abeliani», — 2. «I gruppi di collineazioni dei piani di Hughes», — 3. «Sui gruppi finiti a sottogruppi di composizione caratteristici», — 4. «L'equazione delle 27 rette della superficie cubica generale di un corpo finito. Nota I e II», — 5. «Sui piani desarguesiani affini "non ciclici"», — 6. «Piani proiettivi desarguesiani "non ciclici"», — 7. «Sui gruppi ogni sottogruppo ciclico dei quali è caratteristico», — 8. «Sul numero dei punti di una superficie cubica in uno spazio lineare finito».

24. ROUX DELFINA. — 1. «Sui numeri primi delle progressioni aritmetiche», — 2. «Sulla distribuzione degli interi rappresentabili come somma di due quadrati», — 3. «Media, funzione maggiorante e somme di coefficienti per le serie di potenze di ordine finito», — 4. «Sopra-emisimmetria di tratti con eccezioni e teorema di Fabry», — 5. «Sull'isolamento

rispetto a sistemi di punti». — 6. «Sul minimo modulo delle funzioni intere di genere zero». — 7. «Una estensione del teorema di Fabry-Pólya-Ricci relativo al punto singolare delle serie di potenze». — 8. «Una dimostrazione del Teorema fondamentale dell'Algebra». — 9. «Sui punti singolari delle serie di potenze». — 10. «Sul comportamento delle serie di potenze sugli archi di regolarità» (Fuori concorso). — 11. «Lacune unilaterali, emisimmetria di tratti e teorema di Fabry» (Fuori concorso).

25. SANGERMANO COSIMO. — 1. «Elementi di aritmetica razionale». — 2. «Rappresentazione delle calotte del terzo ordine, di dato centro e dato piano tangente».

26. SCALI MARIO. — «A proposito della riduzione di una frazione ai minimi termini con il metodo del M.C.D.».

27. SORACE ORAZIO. — 1. «Sulla superficie di S_4 aventi cinque iperpiani di Blaschke indipendenti». — 2. «Intorno ad un problema di W. Blaschke generalizzato».

28. STEINDLER ADOLFO. — «Sulla determinazione numerica della funzione di ripartizione della distribuzione di Bravais».

29. TRIPICIANO GIULIA. — «Un integrale analogo a quello di Weierstrass nel calcolo delle variazioni in una variabile».

30. VINTI CALOGERO. — «Espressioni che danno l'area di una superficie $z = f(x, y)$ in relazione al passaggio al limite sotto il segno».

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO DEL MINISTERO DELLA PUBBLICA ISTRUZIONE PER LE SCIENZE FISICHE

(Scadenza 29 febbraio 1960 — Premio L. 250.000)

1. ANTONI GIUSEPPE. — 1. «La relatività è proprio indispensabile?». — 2. «Quale è il significato delle formule di Lorentz?». — 3. «Sull'inconsistenza dell'esperienza di Kennedy». — 4. «Considerazioni sull'aberrazione relativistica della luce». — 5. «È veramente possibile ottenere le formule di Lorentz dal solo postulato di relatività?».

2. BALDONI MASSIMO. — «I satelliti artificiali — determinazione delle orbite da essi descritte nello spazio».

3. BARBATELLI RICCARDO. — «Su alcune ipotesi che permettono di interpretare la equazione di Einstein come un integrale primo dell'equazione di Newton e le conseguenze che se ne deducono». (Concorre, con lo stesso lavoro, anche alle Scienze Matematiche).

4. BARBIERI GIOVANNI. — «L'età della terra ricavata mediante misure della radioattività».

5. BERNARDI GIUSEPPE. — «La realtà fisica del campo elettrostatico dimostrata sperimentalmente coi mezzi di un laboratorio scolastico».

6. BERNASCONI CARLO. — 1. «La risoluzione dell'equazione di Laplace nel campo esterno a uno sferoide». — 2. «Sulla variazione della densità nell'interno della Terra». — 3. «Il campo sulla superficie di solidi di rotazione che si trovano a potenziale costante». (Con gli stessi lavori, concorre anche alle Scienze Matematiche).

7. BITTINI MARCELLA. — 1. «On the variability of the electrical response of the human eye to stimuli of different color». — 2. «On the application of statistical methods to electroretinographic research». — 3. «On the fusion conditions of a colored flickering field». — 4. «On the factors which influence the human scotopic electroretinogram at different luminance levels». — 5. «Sguardo bibliografico ai modelli rappresentativi dell'occhio». — 6. «On the question of the existence of rod-like-cones in the human retina». — 7. «On the correction of the distorted electroretinographic records». — 8. «Considerazioni sulla visibilità di un satellite artificiale». — 9. «Green and blue electroretinograms at low luminances». — 10. «A method for increasing the effectiveness of brief signals brighter than the background». — 11. «Effect of pulse shape on critical flicker frequency at different luminance levels».

8. BONACINI CESARE. — 1. «Influenze reciproche degli elementi nelle sorgenti spettroscopiche». — 2. «Sciami di mesoni osservati in emulsioni nucleari». — 3. «On a High Energy Electronic Shower». — 4. «Uno sciame elettronico ad altissima energia». — 5. «Evento singolare osservato in una lastra nucleare». — 6. «Sugli sciami di mesoni nel campo delle basse energie: considerazioni sul coefficiente di anelasticità».

9. CECCARELLI FABBRICHESI LUISA. — 1. «Nuclear Scattering of K^+ -Mesons in the Energy Region of 80 MeV». — 2. «Further Evidence of ^{12}C Tripartition induced by K^+ -Mesons». — 3. «Decay Modes and Mean Life of Scattered K^+ -Mesons». — 4. «Interactions of K^+ Mesons with Hydrogen Nuclei at 50 to 110 MeV». — 5. «On the Properties of $\tau \pm$ Mesons».

10. CHELAZZI MIRKO. — 1. «La determinazione grafica degli angoli». — 2. «Le leggi relative al campo magnetico rotante». (Con gli stessi lavori concorre anche alle Scienze Matematiche).

11. DE MARTINO MARIA. — 1. «Radioattività della lava del 1631». — 2. «I contatori nucleari». — 3. «Analisi radioattiva delle lave vesuviane col metodo dei fotomoltiplicatori».

12. — ESPOSITO ZACCARIA ETTORE. — «Il calcolo moderno del coefficiente di riempimento d'aria nei cilindri dei motori endotermici».

13. — FERRARIS CARLO. — «Introduzione ad una teoria generale dei fenomeni fisici».

14. — FODDIS VENTURINO. — 1. «Sul lavoro di compressione dei gas». — 2. «Sulla formula fondamentale della dinamica».

15. — MANARINI MERRI ANNA MARISA. — 1. «Sulla propagazione delle onde piane nei conduttori in moto». — 2. «Sulla velocità dell'energia elettromagnetica nei cristalli in moto». — 3. «Un teorema di unicità per le equazioni di Maxwell-Minkowski». — 4. «Considerazioni sulla propagazione guidata e libera delle onde elettromagnetiche nei mezzi in moto». — 5. «A study on a two cores converter reactor». (Con i nn. 1, 2, 3 e 4 concorre anche alle Scienze Matematiche).

16. MELONE SAVINO. — «Sulla interazione di masse in movimento».

17. MILANESE BATTISTA. — «Appunti di ottica fisica». (Con altro lavoro, concorre anche alle Scienze Matematiche).

18. ODONE FILIPPO. — 1. «Sistemi di unità di misura per l'elettricità e il magnetismo». — 2. «Equazione di Maxwell e sistemi di unità di misura per l'elettromagnetismo». — 3. «Proprietà intrinseche del moto uniformemente vario». — 4. «Termometro a gas e determinazione delle basse temperature». — 5. «Grandezze ed unità fotometriche».

19. PATANÈ MICHELANGELO. — «Incrudimento superficiale nelle lavorazioni con asportazione di truciolo».

20. PESCECETTI DECIO. — 1. «Energia dei mesoni emessi nei getti». — 2. Comportamento dei materiali a ciclo rettangolare in provini toroidali». — 3. «Sur le trainage magnétique de fluctuation au voisinage du point de Curie». — 4. «Frequency Spectrum of the Barkhausen Noise». — 5. «Osservazioni sul comportamento dei materiali ferromagnetici in provini toroidali». — 6. «Formal Model of Magnetic Hysteresis». — 7. «Some consequences of the analytical theory of the ferromagnetic hysteresis». 8. «Sulla distribuzione angolare nei getti (fuori concorso)». — 9. «On cosmic rays jets (fuori concorso)».

21. PICCAGLIANI CARLO. — «Apparecchi didattici autocostruiti».

22. RADICI TILDE. — 1. «Binocular measurements of brightness on a field presenting a luminance gradient». — 2. «Brightness, width and position of Mach bands as a function of the rate of variation of the luminance gradient».

23. SIRCHIA ANTONINO. — «Le terre rare nella classificazione periodica e la disposizione degli elettroni attorno al nucleo». (Concorre, con lo stesso lavoro, anche alle Scienze Chimiche).

24. VERNACCHIA PASQUALE. — 1. «L'autotrasformatore e la commutatrice». — 2. «Nuovo orientamento sulla teoria della commutatrice ordinaria».

25. ZANOTTI LUIGI. — 1. «Due nuovi modelli di istofotometri per assunzione di curve di assorbimento». — 2. «Istofotocolorimetro per Microcolorimetria Obiettiva a tre

Stimoli in Luce Trasmessa o Riflessa». — 3. «A microwave spectrograph for paramagnetic resonance some preliminary results obtained on two new free radicals». — 4. «Istofotometro doppio a visione diretta per visibile E.U.V.». — 5. «Amplificatore differenziale a ponte per rilevamento diretto di valori di estinzione». (Concorre, con altri lavori, anche alle Scienze Naturali).

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO DEL MINISTERO DELLA PUBBLICA ISTRUZIONE PER LE SCIENZE CHIMICHE

(Scadenza 29 febbraio 1960 - Premio L. 250.000)

1. BELLOBONO IGNAZIO RENATO. — 1. «Sul meccanismo di elettrodeposizione del nichel lucido». — 2. «La nichelatura lucida. Ricerche sull'influsso di sostanze organiche complessanti». — 3. «Bright nickel and levelling power». — 4. «Leveling power of copper sulphate baths with addition of complexing agents». — 5. «Determinazione cromatografica della 2-naftilammina nell'acido 2-naftilammino-1-solfonico». — 6. «Studio cinetico sulla desolfonazione dell'acido 2-naftilammino, 1-solfonico». — 7. «Composti molecolari: effetto della clorosostituzione sulla costante di associazione dei complessi tra 3-trinitrobenzolo e ammine aromatiche». — 8. «Determinazione cromatografica di impurezze metalliche (rame, ferro, nichel, cobalto) nello zinco e nei suoi sali». — 9. «Impiego del C^{14} come tracciante negli studi di separazione cromatografica di amminoacidi su resine a scambio ionico». — 10. «Sulla acidità dei polinitrobenzeni in soluzioni di etilendiamina».

2. - BERTORELLE EUGENIO. — 1. «Metodi rapidi per il controllo tecnico di fabbrica. Applicazioni ai bagni galvanici». — 2. «Metodo cromatografico di analisi quantitativa su carta - Applicazioni al dosaggio del germanio». — 3. «Dosaggio cromatografico quantitativo del cobalto negli elettroliti per zinco». — 4. «Sul meccanismo di elettrodeposizione del nichel lucido». — 5. «Tecnica metallografica dei depositi elettrolitici». — 6. «La nichelatura lucida - Ricerche sull'influsso di sostanze organiche complessanti». — 7. «Bright nickel and levelling power». — 8. «Leveling power of copper sulfate baths with addition of complexing agents». — 9. «Trattato di galvanotecnica».

3. BROGLIA VALERIO. — 1. «Reattivo micrografico specifico per distinguere il berillio nelle leghe di alluminio». — 2. «Riconoscimento della degradazione della cellulosa di linea provocata da sbianca eccessiva». — 3. «Resistenza elettrica di strati d'ossido chimico su alluminio puro». — 4. «Esperienze di chimica eseguibili con la cassetta HC/O». — 4. «Esperienze di chimica eseguibili con la cassetta HC/I». — 6. «Esperienze di chimica eseguibili con la cassetta HC/2». — 7. Metodo d'inclusione, senza torchio, entro resina sintetica». — 8. «La rivelazione della degradazione ossidativa delle fibre cellulosiche». — 9. «Chimica organica colloidale» (traduzione). — 10. «Chimica organica pratica» (traduzione). — 11. «L'energia meccanica e l'uomo» (traduzione).

4. BRUNELLO FRANCO. — 1. «Vademecum del chimico tessile analista». — 2. «Metodi di analisi e di controllo dei detergenti sintetici».

5. CAPONE ANTONIO. — «Nuova sintesi di composti col nucleo del benzometossazone».

6. CARBONE DEVALLE TERESA. — «Chimica agraria».

7. CARPIGNANO ROSARINA. — 1. «Sulla bromurazione diretta dell'acenaftene». — 2. «Sulla condensazione delle basi aromatiche con aldeide formica». — 3. «Sulla condensazione delle basi aromatiche con aldeide formica - Nota II».

8. FABBRI ERNESTO. — 1. «Sintesi di α, α' -diisossazoli e α, α' -diisossazolalcani». — 2. «Acido fulminico e diacetilene».

9. GALIMBERTI MARIO. — «Analisi tossicologica mediante colorimetro a cellula fotoelettrica (sistema pseudomonocromatico)».

10. LORINI MARIA. — 1. «Sulla Biochimica della fermentazione citrica da parte del *Aspergillus niger*». — 2. «Idem - II: Attività aspartico-glutamico transaminasica». — 3. «Idem - III: - Attività ossalacetico-decarbossilasica».

11. MARANELLI ELETTRA e VERCILLO MARIA ANTONIETTA. — 1. «Guida all'analisi chimica e tecnologica - vol. I». — 2. «Guida all'analisi merceologica - vol. II».
12. NOVARA GIUSEPPE. — «Analisi chimica qualitativa in scala ridotta - semi-micro».
13. POLICE PAOLO. — «Determinazione del fluoro nello smalto di denti sani, cariati e paradentiopatici».
14. POZZA GIROLAMO. — 1. «Le fibre sintetiche e la loro nobilitazione». — 2. «Aperçu historique sur l'Industrie Italienne des matieres colorantes».
15. ROMEO GIOVANNI. — 1. «Magnetocatalytic Effects and Electric anomalies at the Néel Point of Nickel Oxide». — 2. «Magnetocatalytic Effects in the Oxidation of Carbon Monoxide on Magnesium Ferrite Catalysts».
16. SALERNO ALBERTO. — 1. «Ricerche e considerazioni sull'azione di alcune sostanze nella conservazione del latte». — 2. «Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio Emmenthal appena manifatturato». — 3. «Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio Emmenthal a 30 e 90 giorni di età». — 4. «Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio Emmenthal a 180 giorni di età». — 5. «Ricerche sulla dissociazione dell'acqua ossigenata a 130 vol. elettrolitica nel latte in presenza di paraossibenzoato di metile». — 6. «Il latte trattato con perossido di idrogeno ed estere propilico dell'Acido paraossibenzoico quale alimento esclusivo dei ratti». — 7. «Sulle proprietà alimentari del latte trattato con acqua ossigenata elettrolitica a 130 vol. ed estere propilico dell'acido paraossibenzoico». — 8. «I parasettici nella conservazione del latte». — 9. «Influenza di alcuni esteri dell'acido paraossibenzoico sulla durata dell'azione conservatrice che l'H₂O₂ elettrolitica a 130 vol. esercita sul latte». — 10. «Les acides aminees contenus dans la viande des blufes d'ages differents». (Concorre, con altri lavori, anche alle Scienze Naturali).
17. SARÀ RAIMONDO. — «La farina di pesce».
18. SIRCHIA ANTONINO. — «Le terre rare nella classificazione periodica e la disposizione degli elettroni attorno al nucleo»: (Concorre, con lo stesso lavoro, anche alle Scienze Fisiche).
19. TESTA CONCETTA. — 1. «L'Ammoniaca nelle diverse specie ittiche e nei diversi stadi di conservazione». — 2. «Reazione cromatica per giudicare la freschezza della carne di pesce». — 3. «La nostra esperienza in tema di determinazione dei residui di antibiotici negli alimenti». — 4. «Osservazioni sul comportamento delle tetraciline per la conservazione dei merluzzi con antibiotici». — 5. «Determinazione delle quantità di tetraciclina nei pesci conservati con antibiotici». — 6. «Metodi di determinazione dei residui di antibiotico nei pesci». — 7. «L'impiego degli antibiotici nella conservazione del pesce. - Nota III: Ricerche microbiologiche sulle sardine trattate con Acronize».
20. UVA ANNA. — 1. «Determinazione quantitativa mediante spettroscopia infra-rossa della entità dello strato HS alla superficie del quarzo». — 2. «Indagine sistematica sulla natura del terreno del tenimento S. Alessio, azienda agraria dell'Istituto Tecnico Agrario Statale «G. Garibaldi» di Roma con particolare riguardo alla determinazione dei costituenti cristallini della "terra fine"».
21. VERCILLO MARIA ANTONIETTA e MARANELLI ELETTRA. — 1. «Guida all'analisi chimica e tecnologica. Vol. I». — 2. «Guida all'analisi merceologica. Vol. II».

ELENCO DEI CONCORRENTI AL PREMIO DEL MINISTERO DELLA PUBBLICA ISTRUZIONE PER LE SCIENZE NATURALI

(Scadenza 29 febbraio 1960 - Premio L. 250.000)

1. ANDREUCCI ENNIO. — 1. «Indagini su una grave alterazione del garofano prodotto da *Fusarium roseum*». — 2. «Le malattie crittogamiche del garofano nella zona di Pescia».
2. ARRÙ ANDREINA. — 1. «Ormone paratiroideo e contenuto in calcio della pelle di rana». — 2. «Conseguenze della gonadectomia e della iniezione di ormoni sessuali sulla eliminazione del sodio».

3. BET ANTONIO. — « Ipotesi per una teoria sulla morfogenesi della superficie lunare ».
4. BIRTI PASTORI MARGHERITA. — 1. « Ricerche sulla presenza di germi fungini non patogeni su foglie di conifere alpine. Nota I: (periodo estivo). — 2. « Idem - Nota II (periodo invernale) ». — 3. « La respirazione dell'uva nel periodo di conservazione ». — 4. « Variabilità e differenziazione del *Ceratium hirundinella* nei laghi italiani ».
5. BOMBACE GIOVANNI. — « Notizie di piscicoltura e preliminare orientamento sulle possibilità di utilizzazione degli stagni, saline, lagune costiere della Sicilia come bacini di sfruttamento razionale del pesce ».
6. BRUZZONE CARLO LORENZO. — « Erpetofauna dell'arcipelago della Galita ».
7. CALVELLI FRANCESCO. — « Studio preliminare sulla soglia di sensibilità per il test "PTC" in Calabria ».
8. CAVALLI NICELLI LINA MARIA. — « Contributo alla conoscenza dell'*Earias chlo-rana* L. ».
9. DI LERNIA DE CESARIS ELENA. — « Osservazioni sulla utilizzazione dei lipidi nello sviluppo embrionale di *Bufo vulgaris* ».
10. DI MOISÈ ANGIOLINI BICE. — « Flora e vegetazione delle cerbaie ».
11. FERRARINI ERMINIO. — « Flora e vegetazione dei castagneti e dei cerreti dell'alta valle del Taverone ».
12. GRAZZINI MARIA. — 1. « Sulla presenza della connellite fra i prodotti delle fumarole vesuviane ». — 2. « Separazione e identificazione di alcune miche dell'Appennino Settentrionale (Riassunto) ». — 3. « Ricerche cristallochimiche nel fluosilicato e sul fluotitanato di rame ».
13. GUCCERELLI LUIGI. — « L'arte di vivere sani (nozioni di igiene) ».
14. LEONE GIUSEPPE. — 1. « L'impiego degli acuprici in Campania con particolare riferimento a un biennio di prove sul pomodoro nella Piana del Sele ». — 2. « Lo Zineb nella coltura del pomodoro e della patata ». — 3. « Studio chimico agrario dei terreni della piana del fiume Alento ». — 4. « Sulla necessità della concimazione potassica dei terreni della pianura del Sele in relazione alle più recenti vedute scientifiche e tecniche ». — 5. « Il drenaggio dei terreni argillosi della pianura del Sele (Contributo sperimentale) ».
15. MANCINI WALTER. — « Luce, Preipofisi e Funzione ovarica ».
16. MAURER FEDERICO. — « Beiträge zur mineralienkunde und geo-morphologie südtirols ».
17. MELINOSSI ROMA. — « Fiori spontanei ».
18. MENEGHETTI GENNARO ANGELA. — 1. « Osservazioni sul tenore relativo di acido desossiribonucleico nei nuclei di eritrociti di carpa e di tinca ». — 2. « Analisi critica di diverse modalità di raccolta dei dati istofotometrici in nuclei di eritrociti di forma e grandezza variabile ».
19. NARDI MARA. — « Il granito di Bressanone nella zona compresa fra la valle di Dosso e l'Alpe Valniscia ».
20. PERINI OLETTA STEFANIA. — « Le malattie delle Piante - Parte II: 'Malattie da parassiti animali' ».
21. POMINI LUIGI. — 1. « Piante vascolari infestanti la risaia ». — 2. « Amedeo Avogadro e la sua legge » (premessa). — 3. « La botanica del riso ». — 4. « Saggio di flora della risaia vercellese novarese ». — 5. « I botanici ed i naturalisti della Valsesia ». — 6. « Guida alle analisi di prodotti di interesse agrario » (premessa). — 7. « Alessio Malinverni » (fuori concorso). — 8. « Piante officinali ed utili » (fuori concorso).
22. PORPORA LUCIA. — « Ricerche su *euparypha arietina* (II - Dati biometrici) ».
23. PUCCI ANNA. — « Ostracodi pleistocenici della Valle del Tronto ».
24. SACCHETTO MIRELLA. — 1. « I processi di attivazione dei sistemi enzimatici ossidasici dei grassi ». — 2. « Influenza dell'arseniato sui processi di attivazione dei sistemi enzimatici ossidasici dei grassi - II ». — 3. « Il Guanosintrifosfato quale attivatore dei sistemi enzimatici ossidasici dei grassi - III ». — 4. « Meccanismo dell'azione attivatrice esplicata dal Guanosintrifosfato (G.T.P.) sui sistemi enzimatici ossidasici dei grassi - IV ». — 5. « Il succinato e il fumarato quali regolatori dei sistemi enzimatici ossidasici dei grassi - V ».

25. SALERNO ALBERTO. — 1. «La production laitiere de la buflesse». — 2. «L'ereditabilità dell'ovodeposizione mensile e annuale nella razza Plymouth Rock barrata». — 3. «Ricerche biometrico-statistiche sulla variabilità di 11 indici zoometrici in bufale adulte allevate sulla riva sinistra della bassa Valle del Sele». — 4. «Ricerche biometrico-statistiche sulla variabilità di 11 indici zoometrici in bufale adulte allevate sulla riva destra della bassa Valle del Sele». — 5. «La ripetibilità della produzione lattea nella bufala». — 6. «La durata della lattazione nella bufala». — 7. «Il miglioramento dei pascoli, dei prati e la conservazione dei foraggi per l'incremento delle attività zootecniche». — 8. «Contributo allo studio della variabilità del diametro degli eritrociti negli animali domestici». — 9. «La lunghezza della gestazione in *B. bubalis*». — 10. «Ricerche sulla variabilità del diametro degli eritrociti in *B. bubalis* in rapporto al sesso». — 11. «Ricerche sul grado di correlazione genetica, ambientale e fenotipica tra *Records* parziali e produzione annuale di uova nella razza Plymouth Rock barrata». — 12. «Ricerche sul grado di correlazione fenotipica tra produzione media giornaliera all'inizio della lattazione e produzione lattea totale, nelle bufale allevate in Italia». (Concorre, con altri lavori, anche alle Scienze Chimiche).

26. SCORCUCCHI MARISA. — «Modificazioni nel midollo spinale di Anfibi anuri e urodeli adulti in seguito alla asportazione di un arto».

27. VIESTI MARIA. — «Appunti sulla flora stradale e ruderale dei dintorni di Mol-fetta».

28. VIVACQUA FRANCESCO. — «Reperti dell'Orso speleo in Italia».

29. ZANOTTI LUIGI. — 1. «Applicazione dell'Oculare Micrometrico Reichert per Micro-durometria all'Istofotometria». — 2. «Determinazione delle caratteristiche dei colori con metodo obiettivo». (Concorre, con altri lavori, anche alle Scienze Fisiche).

30. ZINGONI UMBERTO. — 1. «A proposito del riflesso di Bainbridge». — 2. «Sul problema delle relazioni esistenti fra gli acidi nucleinici durante l'autolisi della milza». — 3. «Alcuni aspetti morfologici e funzionali degli istiociti della milza in relazione al metabolismo degli acidi nucleinici». — 4. «Apparecchio di perfusione per cuore embrionale di pollo». — 5. «L'effetto dell'acetilcolina e dell'adrenalina sull'inotropismo, sul cronotropismo e sul tono del cuore di embrione di pollo privo di elementi nervosi». — 6. «L'effetto dell'acetilcolina e dell'adrenalina sull'inotropismo e sul cronotropismo del cuore di embrione di pollo privo di elementi nervosi». — 7. «Sui rapporti che intercorrono fra temperatura e frequenza nel cuore integro e nel ventricolo isolato di embrione di pollo». — 8. «Sulle relazioni fra la frequenza, l'ampiezza e la durata del battito nel cuore embrionale di pollo».

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 9 aprile 1960

Presiede il Socio anziano GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Matematica. — *Dimostrazione della rappresentabilità di una falda di superficie mediante serie procedenti per le potenze fratte di due variabili.* Nota (*) del Socio OSCAR CHISINI.

1. Avendo avuto occasione di rivedere alcuni miei lavori mi sono accorto che una Nota lineea del 1920 ⁽¹⁾ poteva essere abbreviata e migliorata da vari punti di vista: credo quindi opportuno, e preferibile per gli eventuali lettori, riprendere la trattazione *ex novo*.

2. Si consideri dunque una superficie $F(x, y, z) = 0$ e un punto O ($x = y = z = 0$), del piano $z = 0$ in cui si incrocino due rami lineari a tangenti distinte della curva φ diramante la funzione algebrica $z(x, y)$ definita dalla $F(x, y, z) = 0$. La funzione $z(x, y)$ è considerata solo nell'intorno del punto O ; per semplicità potremo anzitutto supporre che i due suddetti rami di φ siano l'asse x e l'asse y del sistema di riferimento (vedremo poi come ci si possa ricondurre a questa ipotesi con una trasformazione analitica del piano $z = 0$, regolare nell'intorno di O).

3. Il fatto essenziale è la permutabilità delle due sostituzioni, a e b , sui valori $z(x, y)$ dei punti della superficie quando il valore x (o il valore y) fa un giro chiuso intorno a $x = 0$ (o $y = 0$), cioè quando nel piano complesso

(*) Presentata nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) *Sulla rappresentazione analitica di una falda di superficie mediante serie procedenti per le potenze fratte di due variabili*, « Rendiconti Acc. Lincei », vol. XXIX, ser. 5^a, fasc. 5°.

$z = 0$ il punto $P \equiv (x, y)$ descrive una linea chiusa che abbraccia uno o l'altro dei due suddetti rami di φ . Ciò segue dall'avere i due rami una sola intersezione in O ⁽²⁾.

Le sostituzioni a e b generano un gruppo abeliano G che potrebbe anche non esser transitivo; nel qual caso la $z(x, y)$ nell'intorno di O darebbe luogo a più di una falda; tuttavia, *fissata una falda*, cioè un sistema di transitività per i valori di $z(x, y)$ le sostituzioni a e b operano su questi valori restando permutabili e così generano un gruppo di monodromia (per la falda) non solo abeliano ma anche transitivo, di cui è abbastanza facile precisare la struttura.

Siano μ e ν i periodi di a e di b , cioè gli ordini dei gruppi ciclici, A e B , da esse generate; A e B appaiono sottogruppi del loro prodotto, G , che risulta abeliano, transitivo e quindi ⁽³⁾ anche regolare (cioè ha ordine uguale al grado). A e B avranno, in generale, un sottogruppo comune $\Sigma = A \cap B$, di un certo ordine σ divisore tanto di μ che di ν : segue che la falda considerata determina

$$n = \frac{\mu\nu}{\sigma}$$

valori di z .

Siano ora a^r e b^s le minime potenze di a e di b che appartengono a Σ : ciascuna di queste può considerarsi generatrice di Σ e quindi si ha

$$a^r = (b^s)^h \quad \text{con } h \text{ e } \sigma \text{ primi fra loro.}$$

Si ha così ovviamente

$$\mu = r\sigma, \quad \nu = s\sigma;$$

pertanto il gruppo G rimane definito univocamente (a meno di isomorfismi) dai caratteri (numeri interi positivi)

$$\mu, \nu, \sigma, h.$$

4. Ciò posto si assuma la funzione

$$w(x, y) = u + v \quad \text{con } u = x^{\frac{1}{\mu}} y^{\frac{\alpha}{\nu}}, \quad v = y^{\frac{\sigma}{\nu}}$$

dove α soddisfa alla relazione

$$h\alpha \equiv 1 \pmod{\sigma}$$

(essendo h primo con σ esiste un intero α del tipo indicato e minore di σ).

I vari valori assunti da w nell'intorno di O risultano dalle trasformazioni diciamo a_1 e b_1 , che subiscono u e v quando, restando ferma la y varia

(2) Cfr. O. CHISINI, *Sugli incroci delle curve di diramazione di una funzione algebrica di due variabili*, « Rend. Acc. Lincei », vol. XXIX, 1° sem. 1920, p. 127.

(3) La cosa è ben nota ed è facile ricostruirne la dimostrazione; comunque cfr. BIANCHI, *Teoria dei gruppi di sostituzioni e delle equazioni algebriche secondo Galois*, Pisa, Spoerri 1900, fine di p. 164 e inizio della 165.

facendo un giro intorno a $x = 0$, oppure restando ferma la x varia y facendo un giro intorno a $y = 0$. Precisamente si ha

$$a_1 = \begin{cases} u' = u \varepsilon_\mu \\ v' = v \end{cases} \quad b_1 = \begin{cases} u' = u \varepsilon_v^\alpha \\ v' = v \varepsilon_v^\sigma \end{cases}$$

dove si è preso

$$\varepsilon_\mu = e^{\frac{2\pi i}{\mu}} \quad \varepsilon_v = e^{\frac{2\pi i}{v}}.$$

Si verificano subito i seguenti fatti: a_1 ha periodo μ ; a_1 e b_1 sono permutabili fra loro e generano un gruppo abeliano G_1 ; $a_1^\sigma = b_1^{\sigma h}$, e quindi G_1 possiede un sottogruppo Σ_1 d'ordine σ intersezione dei gruppi A_1 e B_1 generati da a_1 e b_1 .

Occorre invece mostrare più chiaramente che b_1 ha periodo v .

Si osservi che se due divisori, p e q , di v sono primi fra loro il m. c. m. di v/p e v/q è lo stesso numero v . Segue che se α è un divisore di v allora la b_1 data dal prodotto delle due trasformazioni elementari indipendenti

$$u' = u \cdot \varepsilon_v^\alpha, \quad v' = v \cdot \varepsilon_v^\sigma,$$

ha come periodo v (che è il m. c. m. dei periodi v/α e v/σ). Se invece α non è divisore di v si ponga

$$\alpha = \alpha' \cdot q$$

dove α' è il m. c. d. di α e v e quindi q è primo con v , e così anche con v/α' .

La trasformazione

$$u' = u \cdot (\varepsilon_v^{\alpha'})^q = u \cdot \varepsilon_v^\alpha$$

ha lo stesso periodo, v/α' , della $u' = u \cdot \varepsilon_v^{\alpha'}$ e pertanto la

$$b_1 = \begin{cases} u' = u \cdot \varepsilon_v^\alpha \\ v' = v \cdot \varepsilon_v^\sigma \end{cases}$$

ha, come nel caso precedente, il periodo v .

5. Concludiamo che la funzione z , avendo, ormai visibilmente, lo stesso gruppo di monodromia della w , risulta, come questa, funzione univoca del punto (u, v) e quindi sviluppabile⁽⁴⁾ per le potenze intere di u e v e conseguentemente per le potenze fratte, $x^{\frac{1}{\mu}}$ e $y^{\frac{1}{v}}$, di x e y :

$$z = \sum a_{ik} x^{\frac{i}{\mu}} y^{\frac{k}{v}}.$$

6. Possiamo – in fine – togliere l'ipotesi che i rami della curva diramante φ siano $x = 0$, $y = 0$. Se tali rami sono dati invece rispettivamente da

$$y = \sum a_i x^i, \quad y = \sum b_i x^i$$

ci si riduce al caso semplice considerato innanzi mediante la trasformazione regolare (nell'intorno di O):

$$x' = y - \sum a_i x^i, \quad y' = y - \sum b_i x^i.$$

(4) Cfr. per esempio, PICARD, *Traité d'analyse*, Paris 1893, vol. II, p. 237.

Chimica. — *Polimerizzazione stereospecifica di transalchenil eteri*^(*).
 Nota di GIULIO NATTA, MARIO FARINA, MARIO PERALDO, PAOLO CORRADINI, GIANCARLO BRESSAN e PAOLO GANIS, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

In una Nota presentata a' questa Accademia il 13 dicembre 1958 [1], era stata annunciata la scoperta di nuove classi di polimeri regolari aventi due centri di stereoisomeria in catena per ogni unità base, ai quali erano state attribuite strutture che abbiamo definito di-isotattiche.

Tali polimeri erano stati ottenuti con l'impiego di catalizzatori altamente stereospecifici, dalle forme stereoisomere cis e trans del propilene 1 d_1 $\text{CH}_3\text{—CH=CHD}$. Per polimerizzazione dei due stereoisomeri puri si sono ottenuti due diversi prodotti, che differiscono per la loro struttura stereica, che è risultata per entrambi isotattica, sia rispetto ai gruppi —CH_3 , sia rispetto agli atomi di deuterio.

In una successiva comunicazione [2] erano stati precisati in modo più completo i rapporti strutturali per le diverse classi di polimeri ottenibili da monomeri etilenici bisostituiti del tipo CHA=CHB ed era stata inoltre proposta una nomenclatura, che si accordasse con le convenzioni generalmente usate nella stereochimica macromolecolare.

Nel presente lavoro vengono descritti i metodi di preparazione, le proprietà e le caratteristiche strutturali di alcuni polimeri di-isotattici, derivati da monomeri insaturi del tipo R—CH=CH—OR' (alchil alchenil eteri o 1-alchil, 2-alcossi etileni).

Desideriamo dapprima riassumere alcune considerazioni strutturalistiche, già svolte nei precedenti articoli. A differenza di quanto osservato per i polimeri lineari testa-coda, ottenuti da monomeri vinilici $\text{CH}_2=\text{CHA}$ o vinilidenici del tipo $\text{CH}_2=\text{CAE}$, per i quali sono possibili due soli tipi di strutture regolari semplici (isotattica e sindiotattica), nel caso dei polimeri derivati da olefine non cicliche del tipo CHA=CHB , si possono osservare tre tipi di strutture semplici, rappresentate in *a*), *b*) e *c*) in conformazione trans, o *fully staggered* (catena distesa a zig-zag in un piano) (fig. 1).

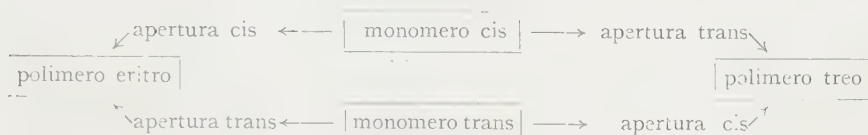
La struttura rappresentata in *a*) è stata chiamata struttura « treo-di-isotattica », la struttura *b*) « eritro-di-isotattica » e la struttura *c*) « di-sindiotattica », poiché in esse si possono riconoscere tassie di tipo isotattico (rispettivamente sindiotattico) per le due serie di sostituenti A e B [2].

I termini eritro- e treo- sono usati in modo coerente al loro significato normale [2] e definiscono i rapporti sterici all'interno di una data unità strutturale

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Qualora si ammetta un'apertura costante (cis o trans) del doppio legame olefinico in ciascun stadio di reazione, i rapporti sterici tra tipo di monomero, tipo di apertura, e struttura dell'unità monomerica, risultano dallo schema seguente:



La successione nella catena delle unità monomeriche così formatesi può avvenire in modo stericamente equivalente in ogni stadio (struttura

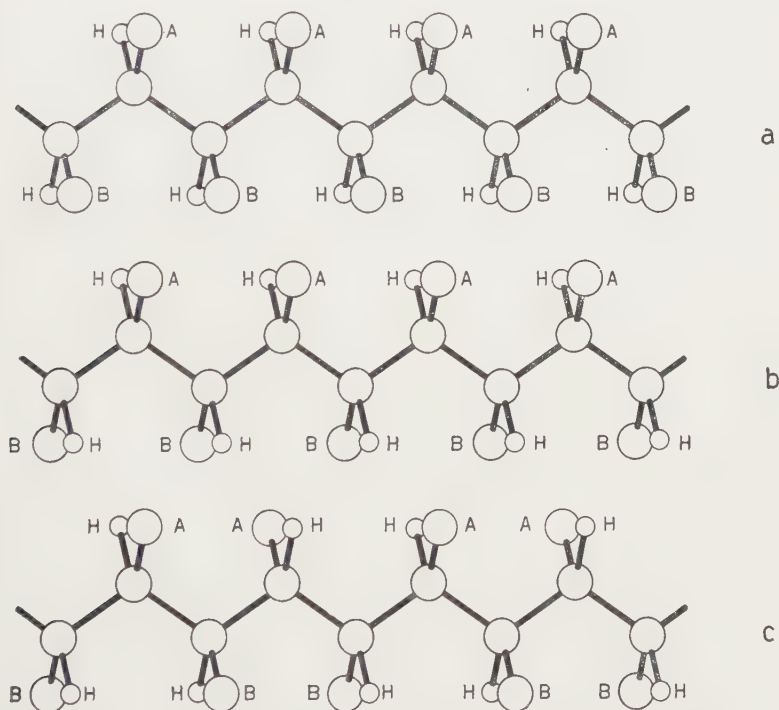


Fig. 1. — Modello delle catene, arbitrariamente distese su un piano, dei possibili tipi di configurazioni regolari nei polimeri testa-coda degli alchenil-eteri.

a) treo-di-isotattico; b) eritro-di-isotattico; c) di-sindiotattico.

isotattica) oppure alternativamente in modo stericamente opposto (struttura sindiotattica). In questo ultimo caso però la stessa struttura può essere indifferentemente descritta come ripetizione di unità tutte eritro oppure tutte treo; se si prescinde dai gruppi terminali, dovrebbe esistere perciò un solo polimero a struttura di-sindiotattica, derivabile sia dall'isomero cis che dall'isomero trans.

POLIMERI CRISTALLINI DI TRANS ALCHENIL ETERI.

In questa Nota si descrivono la preparazione e le caratteristiche di alcuni poli (trans alchenil eteri), riservandoci di esaminare più dettagliatamente in altra comunicazione i polimeri stericamente meno regolari ottenuti dall'isomero cis e dalle miscele cis-trans. Alcuni dati preliminari relativi alla struttura di uno di essi erano già stati comunicati il 16 ottobre al Simposio di Wiesbaden della IUPAC [3] [4].

Caratteristica fondamentale del processo da noi usato per ottenere polimeri a struttura altamente regolare da monomeri bisostituiti del tipo anzi-

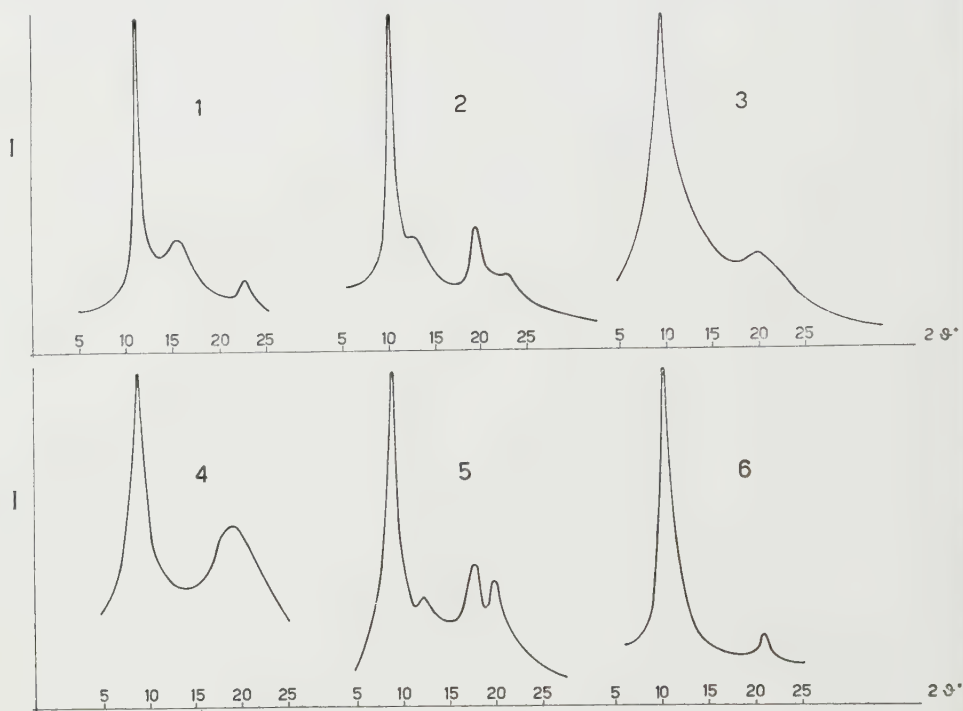


Fig. 2. - Spettri X eseguiti con contatore Geiger di alcuni poli (trans alchenil eteri) cristallini (Cu, K).

1) poli (trans metil metossi etilene); 2) poli (trans metil etossi etilene); 3) poli (trans metil isopropossi etilene);
4) poli (trans metil n. butossi etilene); 5) poli (trans metil i-butossi etilene); 6) poli (trans etil metossi etilene).

detto, è l'impiego di una forma stereoisomera del monomero ad alto grado di purezza. Le caratteristiche dei polimeri da noi ottenuti sono direttamente legate al tipo dello stereoisomero ed al rapporto della quantità delle due forme presenti nel monomero.

Sulla preparazione dei monomeri, la separazione e la caratterizzazione di essi viene riferito in altra sede [5].

La polimerizzazione dei trans alchenil eteri a polimeri cristallini è stata effettuata da noi a bassa temperatura con rese assai elevate (70-100%),

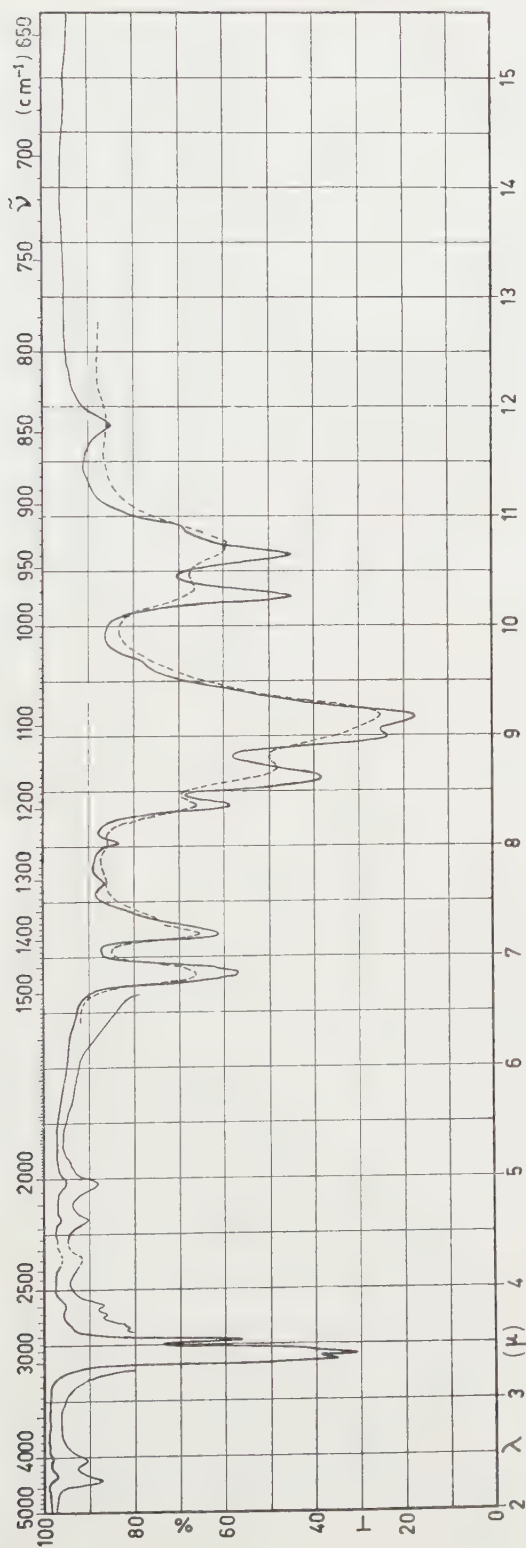


Fig. 3. - Spettri infrarossi del poli (trans metil metossi etilene).

— allo stato solido cristallino;
--- allo stato fuso.

preferibilmente in presenza di un solvente inerte (toluolo), usando alcuni catalizzatori cationici ad azione attenuata, del tipo di quelli già usati per la polimerizzazione dei vinil eteri [6], ad esempio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ oppure $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$.

I poli (trans alchenil eteri) o poli (trans 1 alchil, 2 alcossi etileni) si

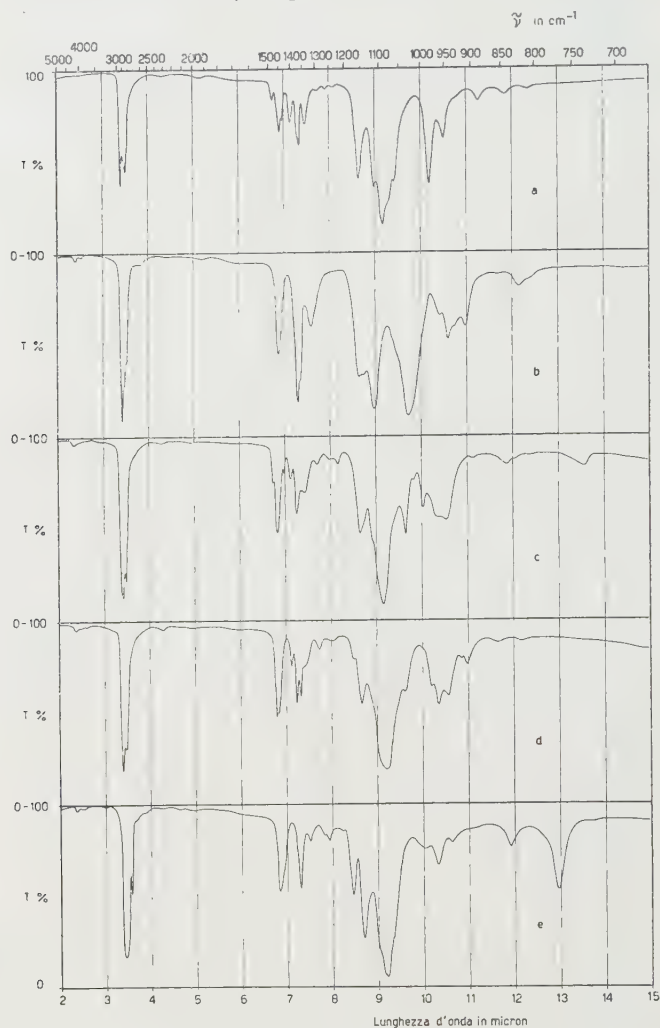


Fig. 4. - Spettri infrarossi di alcuni poli (trans alchil alcossi etileni).

- a) poli (trans metil etossi etilene);
- b) poli (trans metil isopropossi etilene);
- c) poli (trans metil butossi etilene);
- d) poli (trans metil isobutossi etilene);
- e) poli (trans etil metossi etilene).

presentano come polimeri bianchi di aspetto polveroso o fibroso, insolubili in metanolo, variamente solubili in altri solventi, a seconda dei gruppi sostituenti (alchili e alcossili), del grado di cristallinità e del peso molecolare. In Tabella I riportiamo una serie di prodotti da noi preparati; essi sono stati caratterizzati mediante lo spettro di diffrazione ai raggi X (fig. 2) e lo spettro infrarosso (figg. 3, 4). Da essi risulta che i poli (trans propenil)

e i poli (trans butenil alchil eteri) ottenuti sono cristallini ed hanno struttura derivata da polimerizzazione in posizione 1-2, anziché 1-3, come supposto da Staudinger per altri propenil derivati quali il propenil benzolo e l'acetolo [7]. I prodotti mostrano inoltre elevate temperature di fusione, generalmente molto superiori a quelli presentate dai corrispondenti vinil eteri.

TABELLA I.

Polimeri cristallini di trans alchenil eteri ottenuti in presenza di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Temperatura di polimerizzazione — 78°C

Monomero	Purezza sterica del monomero %	$[\eta]$ in toluolo a 30° C · 100 cm ³ /g	Punto di fusione °C
Trans metil metossi etilene	96	0,42	210
Trans metil etossi etilene	98	0,21	243
Trans metil isopropossi etilene	97	0,2	n. d.
Trans metil butossi etilene	97	1,57	n. d.
Trans metil isobutossi etilene	95	0,92	226
Trans etil metossi etilene	98	0,15	217

I valori di $[\eta]$ riportati in Tabella I non sono facilmente interpretabili, perchè alcuni dei polimeri danno soluzioni solo apparentemente omogenee: ad esempio una soluzione di poli (trans metil metossi etilene) al 4% in toluolo mostra effetto Tyndall e dà spettri infrarossi e ai raggi X che presentano le bande di cristallinità caratteristiche del polimero solido.

L'esame di spettri di fibra di un poli (trans metil isobutossi etilene) assegna a tale polimero — come verrà detto più avanti — una struttura *treo-di-isotattica*.

Questo fatto dimostra che l'apertura del doppio legame nell'atto della polimerizzazione, contrariamente a quanto avviene nella massima parte delle reazioni di addizione note, è di tipo *cis*. Ciò può essere considerato in accordo con l'ipotesi di un meccanismo di polimerizzazione coordinato con intermedi ciclici, come è stato già supposto per altre polimerizzazioni stereospecifiche [8].

CONFIGURAZIONE DELLA CATENA DEI POLI (TRANS ALCHENIL ETERI).

L'attribuzione di una delle tre possibili configurazioni a concatenamento regolare ai polimeri da noi preparati è stata fatta sulla base di evidenze roentgenografiche. Fibre estruse del poli (trans metil isobutossi etilene), stirate

a freddo e poi ricotte, forniscono uno spettro ai raggi X, dal quale è possibile ricavare il periodo di identità lungo l'asse della catena che risulta uguale a $13,8 \text{ \AA}$.

Il numero di unità monomeriche che si ripetono entro tale periodo è ricavabile dalla presenza di un intenso riflesso meridiano, corrispondente ad una distanza reticolare di $1,97 \text{ \AA}$. Tale numero è quindi $\sim 13,8/1,97 = 7$. Questo dato esclude la possibilità che la catena del polimero abbia una configurazione sindiotattica. È prevedibile infatti [9] che, per una catena sindiotattica, il numero di unità monomeriche contenute nel periodo di identità debba essere pari.

Il polimero perciò deve essere di tipo isotattico e la sua catena deve avere una conformazione elicoidale, indipendentemente dal tipo (7_1 , 7_2 o 7_3) dell'elica e dalla configurazione *treo* od *erito* di-isotattica.

Il numero di passi dell'elica compresi nel periodo d'identità può essere dedotto dalla distribuzione della intensità diffratta sui diversi strati dello spettro di fibra. Secondo F. H. C. Crick, W. Cochran, V. Vand [10] tanto più piccolo è l'indice n ricavabile dalla formula

$$l/c = n/P + m/p$$

dove c è il periodo di identità, P il periodo di un passo dell'elica, p il periodo per unità monomerica lungo l'asse della fibra e m un intero qualunque, tanto più la intensità diffratta tende a essere concentrata verso il meridiano dello strato L .

I più bassi valori di n ricavabili dalla formula su riportata sono elencati nella Tabella II per i diversi strati e per i tre tipi possibili di elica 7_1 , 7_2 e 7_3 .

TABELLA II.

	7_1	7_2	7_3
l	n	n	n
1	+ 1	— 3	— 2
2	+ 2	+ 1	+ 3
3	+ 3	— 2	+ 1
4	— 3	+ 2	— 1
5	— 2	— 1	— 3
6	— 1	+ 3	+ 2
7	0	0	0

Sperimentalmente, una forte intensità risulta diffratta verso il meridiano del film sul 2° 5° e 7° strato. Ne deduciamo che la conformazione della catena è quella di un'elica con 7 monomeri in due passi.

Se si assume per il legame C—C il valore di $1,54 \text{ \AA}$ e per l'angolo di valenza C—C—C il valore di 112° , possono essere ricavati, con formule precedentemente da noi dedotte [11], gli angoli di rotazione interna σ_1 e σ_2 che caratterizzano la conformazione elicoidale. Dati quattro legami successivi L_1, L_2, L_3, L_4 lungo la catena, gli angoli di rotazione interna possono essere definiti come l'angolo tra i piani $L_1 L_2$ e $L_2 L_3$ e l'angolo tra i piani $L_2 L_3$ e $L_3 L_4$ rispettivamente e risultano eguali a $\sigma_1 = 166^\circ$, $\sigma_2 = 287^\circ$.

Una analoga conformazione di catena era stata da noi trovata per i polimeri isotattici del 4-metil-pentene e del 4-metilesene [12], che hanno periodi rispettivamente di $13,85$ e $14,0 \text{ \AA}$.

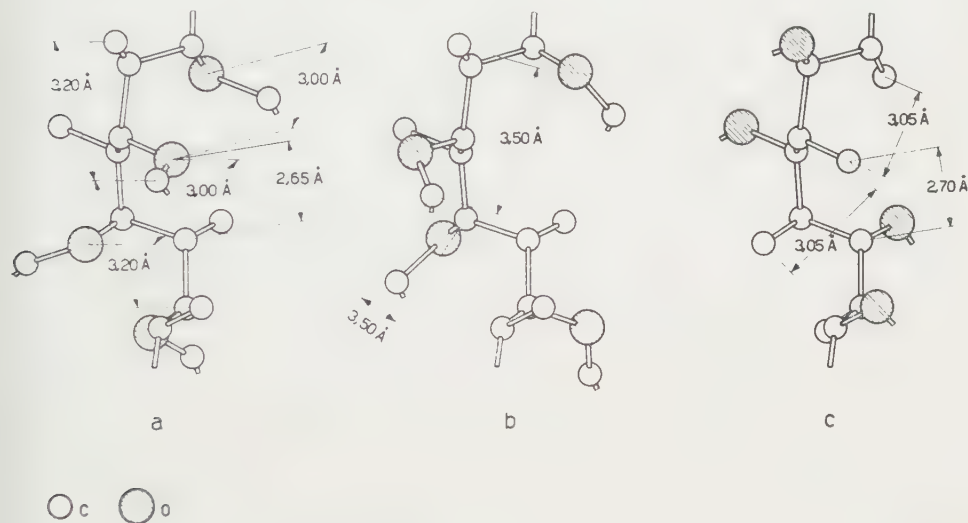


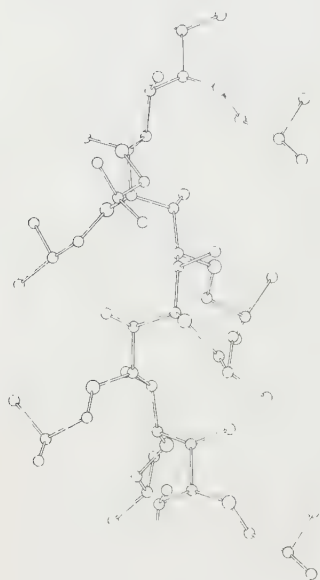
Fig. 5. — Modello illustrante gli accostamenti non superiori a $3,5 \text{ \AA}$ tra atomi della catena e sostituenti laterali per le diverse configurazioni:

a) eritro di-isotattica con l'isobutossile interno ed il metile esterno; b) treo di-isotattica con l'isobutossile ed il metile esterni; c) eritro di-isotattica con il metile interno e l'isobutossile esterno.

Si può ragionevolmente supporre [9] che la conformazione della catena allo stato cristallino sia tale da accomodare i sostituenti laterali con i minori impedimenti sterici possibili. Abbiamo ritenuto opportuno perciò considerare le interazioni del gruppo metilico e dell'ossigeno etereo con gli atomi della catena, per le due possibili configurazioni treo e eritro-di-isotattica.

Nel primo caso (treo), sia il gruppo metilico che l'atomo di ossigeno possono essere sistemati lateralmente alla catena in modo da essere il più lontano possibile dall'asse (fig. 5), dando luogo ad un modello in cui atomi distanziati da quattro o più legami risultano tutti a distanze maggiori di $3,5 \text{ \AA}$. Nel secondo caso, o il gruppo metilico o l'ossigeno legato all'ingombrante gruppo isobutilico dovrebbero essere disposti lateralmente alla catena nella posizione alternativa rispetto a quella di maggior allontanamento possibile dall'asse. Si determinano in tal caso accostamenti di circa $2,7 \text{ \AA}$ tra un sostituyente laterale ed un atomo della catena distanziato da 4 legami

successivi. Tali accostamenti debbono ritenersi estremamente improbabili in quanto di gran lunga inferiori alle normali distanze di van der Waals. Inoltre, nel caso che il gruppo laterale da disporre dalla parte interna sia l'ossigeno, anche gli atomi di carbonio della catena laterale isobutolica verrebbero a interferire severamente con gli atomi di carbonio della catena, a distanze inferiori ai $3,2 \text{ \AA}$.



Una configurazione *treo*-di-isotattica del poli (metil isobutossi etilene) da noi studiato appare perciò come l'unica configurazione compatibile con la conformazione della catena, dedotta dai dati sperimentali in nostro possesso.

Abbiamo eseguito, per una conferma della struttura sopra postulata, un calcolo della distribuzione media di intensità diffratta da una catena isolata, avente configurazione *treo*-di-isotattica e la conformazione mostrata nella figura 6, in maniera analoga a quanto già fatto in nostri precedenti lavori [13]. Tale calcolo ha mostrato un buon accordo tra la distribuzione di intensità calcolata e le posizioni e intensità dei riflessi diffusi, osservati.

Su questa parte di lavoro, riferiremo più dettagliatamente in altra sede.

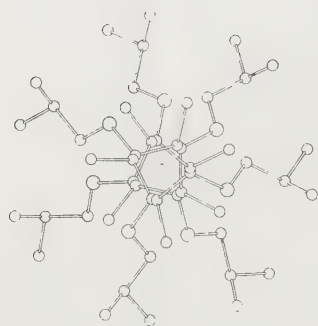


Fig. 6. - Modello della catena del poli (trans metil isobutossi etilene) nelle proiezioni parallela e perpendicolare all'asse della catena.

SPETTRI INFRAROSSI DEI POLI (TRANS ALCHENIL ETERI).

Gli spettri di campioni, preparati per evaporazione di soluzioni in benzene o solfuro di carbonio su lamina di cloruro di sodio (figg. 3, 4), mostrano le stesse bande degli spettri di campioni in olio di paraffina e bromuro di potassio e sono stati registrati con uno spettrografo Perkin-Elmer 21 con ottica di cloruro di sodio e risoluzione 930.

Gli spettri infrarossi dei poli (trans alchenil eteri) mostrano tutti una banda molto intensa, associabile alla presenza dei legami C—O eterei, tra $9,12$ e $9,26 \mu$; fa eccezione lo spettro del poli (metil isopropossi etilene) in cui tale banda apparentemente si sdoppia in due componenti entrambe intense a $8,95$ e $9,70 \mu$. In tutti è pure presente una banda intensa intorno a $8,65 \mu$. Nei due polimeri contenenti il metossile si ha pure una banda intensa vicina a $8,34 \mu$, un'unica banda a $11,83 \mu$ e una banda netta a $3,55 \mu$. Quest'ultima va attribuita al metile unito all'ossigeno; infatti è presente pure nei corri-

spondenti monomeri, sia *cis* che *trans*, ed è d'altra parte assente sia nei polimeri che nei monomeri che non contengono il metossile. Con l'eccezione del poli (*trans* metil isobutossi etilene) gli spettri dei polimeri aventi un CH_2 unito all'ossigeno mostrano una banda intorno a $7,1 \mu$. In questi sono pure presenti 2 altre bande a circa $6,75 \mu$ e $6,95 \mu$. La banda a $\sim 11 \mu$ degli spettri *b*) e *d*) è attribuibile ai gruppi isopropilici, mentre la banda a $12,94 \mu$ dello spettro *e*) è attribuibile agli etili uniti direttamente alla catena ed è particolarmente intensa. In tutti gli spettri delle figg. 3, e 4 sono caratteristiche le zone intorno a $10,5 \mu$ e a 12μ .

Riscaldando progressivamente il poli (metil metossi etilene) fino ad oltre 15° al disopra del punto di fusione si nota che alcune bande si allargano, si spostano e si indeboliscono senza però scomparire del tutto anche quando il polimero è fuso. Questo comportamento fa pensare che la catena abbia una notevole stabilità conformazionale, anche allo stato fuso, in accordo con la geometria della catena da noi trovata e con il fatto che i sostituenti risultano a stretto contatto di van der Waals con numerosi atomi dello scheletro e delle ramificazioni della stessa catena. Inoltre dimostra che lo spettro infrarosso, nell'intervallo considerato ($2 \div 12 \mu$) è sostanzialmente lo spettro della catena isolata avvolta ad elica analogamente a quanto era già stato rilevato per altri polimeri isotattici [14].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 25, 425 (1958).
- [2] G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO, « Chimica e Industria », 42, 255 (1960).
- [3] G. NATTA, « Makromol. Chemie », 35, 94 (1960). Conferenza letta al Meeting dell'Unione Internazionale di Chimica pura ed Applicata (IUPAC) a Wiesbaden, Ottobre 1959.
- [4] Durante la stesura di questa Nota siamo venuti a conoscenza di una lettera all'Editore di R. F. HECK e D. S. BRESLOW, « J. Polymer Sci. », 41, 520 (1959), presentata il 2 novembre 1959, in cui viene brevemente comunicato sulla polimerizzazione di alcuni propenil eteri. In tale lavoro non viene fornita alcuna attribuzione strutturale.
- [5] M. FARINA, M. PERALDO, G. BRESSAN, « Chimica e Industria », in corso di stampa.
- [6] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI, S. CESCA, « Angew. Chem. », 71, 205 (1959).
- [7] H. STAUDINGER, E. DREHER, « Ann. Chem. », 517, 73 (1935).
- [8] G. NATTA, « Suppl. Ricerca Sci. », 28 (1958). Conferenza presentata al Convegno internazionale sulla Chimica dei Composti di Coordinazione; G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CHINI, I. W. BASSI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », in corso di stampa.
- [9] G. NATTA e P. CORRADINI, « Suppl. Nuovo Cimento », 15, 9 (1960).
- [10] W. COCHRAN, F. H. C. CRICK e V. VAND, « Acta Cryst. », 5, 581 (1952).
- [11] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 21, 453 (1955).
- [12] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, « Rend. Accad. Naz. Lincei » (8), 19, 404 (1955).
- [13] P. CORRADINI, P. GANIS, « J. Polymer Sci. », in corso di stampa.
- [14] G. NATTA, M. PERALDO, P. CORRADINI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (8), 26, 14 (1959).

Chimica. — *Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico* (*). Nota di GIULIO NATTA, LIDO PORRI, PAOLO CORRADINI, DOMENICO MORERO, ITALO BORGHI, presentata (***) dal Socio G. NATTA.

In precedenti lavori è stato riferito sulla sintesi [1, 2] e sulla struttura [3] dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico ed 1,2 sindiotattico. Data la differente struttura di tali polimeri ci è parso interessante studiarne l'idrogenazione, allo scopo di ottenere (nel caso che fossero evitate isomerizzazioni) due tipi di macromolecole lineari sature strutturalmente diverse. Dal polibutadiene isotattico era infatti da attendersi la formazione di un prodotto simile al polibutene isotattico già noto, mentre dal polibutadiene sindiotattico era da attendersi la formazione di un polibutene a struttura sterica sindiotattica, del quale appariva interessante conoscere le proprietà.

Un certo interesse presentava anche l'esame dei polimeri parzialmente idrogenati ottenuti dai due polibutadieni. Tali prodotti, effettuando la idrogenazione in condizioni non isomerizzanti, risulterebbero comparabili a dei copolimeri stereordinati del butene con butadiene a concatenamento 1,2, a struttura rispettivamente iso e sindiotattica.

IDROGENAZIONE DEI POLIBUTADIENI.

In prove preliminari fu esaminata la riduzione dei due polibutadieni mediante H_2 e un catalizzatore a base di Pd (5 % Pd su carbone), impiegando soluzioni del polimero in eptano. Alla temperatura di 60–70° si ottennero basse conversioni dei vinili in etili, anche operando a concentrazioni elevate di catalizzatore (10–15 % rispetto al polimero) ed alta pressione di H_2 (200–250 at). A temperatura più alta l'idrogenazione era accompagnata da notevole reticolazione del polimero.

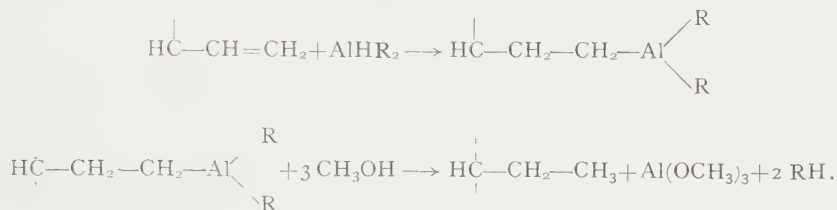
Si è preferito perciò ricorrere, nel proseguimento del lavoro, a un mezzo di riduzione non catalitico, agente in fase omogenea, ed a tale scopo fu scelto il $AlH(iC_4H_9)_2$, di cui potevamo facilmente disporre.

L'impiego di $AlHR_2$ (R alchile) nella riduzione di vari gruppi funzionali (chetoni, aldeidi, acidi, esteri, nitrili, composti insaturi) è stato descritto in recenti lavori [4]. È noto che i composti $AlHR_2$ si addizionano rapidamente già a 70–80°, ai doppi legami, formando prodotti che per successiva reazione con un composto ad idrogeno mobile, per esempio un alcool, danno luogo a

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

composti saturi e alcossidi di alluminio. Nel caso di un polibutadiene 1,2 si avrebbero per ogni unità monomerica le reazioni:



Abbiamo effettuato la reazione tra $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ e polibutadiene iso o sindiotattico in soluzione benzenica all'ebollizione, impiegando di solito un eccesso di $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ (almeno due volte la quantità stechiometrica). In queste condizioni, dopo 2-2,5 ore risulta ridotto il 60-70 % dei doppi legami del polimero; un prolungamento della reazione non porta praticamente ad un aumento della percentuale di doppi legami ridotti. Ripetendo due tre volte la reazione con $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ sul polimero parzialmente idrogenato si riesce ad arrivare ad un prodotto finale che contiene solo piccola percentuale (2-3 %) di doppi legami residui.

La difficoltà di raggiungere in una sola operazione una riduzione completa, nonostante l'eccesso di $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$, è attribuibile principalmente al fatto che la reazione di riduzione è in realtà omogenea solo all'inizio, poiché man mano che la reazione procede il polimero precipita quasi completamente come gelo insolubile e sotto tale forma esso reagisce solo lentamente con $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$.

Il gelo che si forma è in parte dovuto a formazione di « crosslinks » tra atomi di carbonio di differenti catene. Questa reticolazione ha origine probabilmente termica ed è notevole nella prima riduzione effettuata sul polibutadiene fresco, progressivamente minore nelle successive reazioni sul polimero già parzialmente ridotto. Questo tipo di gelo è irreversibile. Un'altra parte del gelo invece (ed è la percentuale maggiore), dovuta probabilmente ad associazioni causate dalla presenza dei gruppi alluminio alchilici, può essere ridisciolta per aggiunta al liquido di reazione di qualche goccia di metanolo.

CARATTERISTICHE DEI POLIMERI COMPLETAMENTE IDROGENATI.

Per riduzione pressoché completa ($\sim 97\%$) del polibutadiene isotattico è stato ottenuto un polimero che ai raggi X (fig. 1 c) presenta la cristallinità caratteristica del polibutene isotattico ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del butene-1. Come quest'ultimo, anche il polimero ottenuto per riduzione può cristallizzare in due modificazioni cristalline, una caratterizzata da un'elica ternaria, l'altra da un'elica quaternaria [5]. Lo spettro I.R. del polibutadiene idrogenato, sia in soluzione che allo stato solido, risulta

eguale a quello del polibutene isotattico; nello spettro allo stato solido sono presenti le bande caratteristiche dello stato cristallino (fig. 2).

La cristallinità del polibutene isotattico ottenuto per riduzione è inferiore a quella delle frazioni isotattiche separate per frazionamento dal polibutene ottenuto per polimerizzazione stereospecifica. È da tenere presente che nel polimero ridotto da noi esaminato risultavano tuttora presenti pic-

cole quantità di vinili ($\sim 3\%$) e che inoltre il polibutadiene di partenza conteneva impurezze di unità 1,4 accanto alle unità 1,2; queste irregolarità contribuiscono ad abbassare la cristallinità del polimero idrogenato.

Per riduzione praticamente completa del polibutadiene sindiotattico è stato ottenuto un prodotto che ai raggi X è risultato amorfo, anche a bassa temperatura; anche all'esame I.R. non si è osservata cristallinità (fig. 3). È da escludere che la mancanza di cristallinità del polimero idrogenato sia da attribuire ad isomerizzazioni intervenute durante la riduzione; il fatto che dal polibutadiene isotattico si è ottenuto polibutene cristallino isotattico indica infatti che nella riduzione, nelle condizioni in cui è stata da noi effettuata, viene rispettata la configurazione degli atomi di carbonio terziari delle catene principali. Per quanto amorfo il polibutene ottenuto per riduzione del polibutadiene sindiotattico dovrebbe quindi differenziarsi dal polibutene amorfo che accompagna quello cristallino nei prodotti della polimerizzazione stereospecifica del butene-1. Tale polibutene amorfo infatti, secondo lavori effettuati nel nostro Istituto

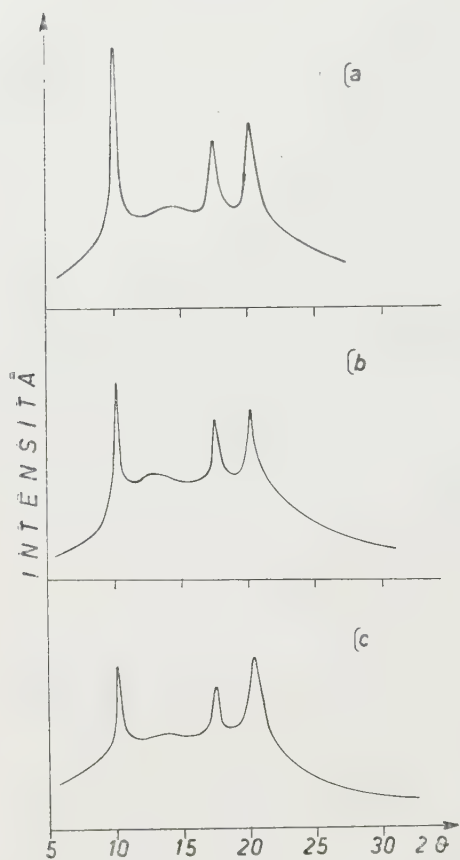


Fig. 1. - Registrazione con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di polibutadieni isotattici idrogenati, *a*) per il 35-40%; *b*) per il 55-60%; *c*) per il 97% circa.

conterrebbe ancora brevi sequenze di unità stereocoordinate.

Il confronto tra gli spettri ai raggi X (fig. 4) dei due polibuteni amorfi (quello ottenuto dalla polimerizzazione e quello ottenuto dal polibutadiene sindio) ha messo in evidenza in effetti delle differenze, che sebbene siano di difficile interpretazione quantitativa, sono certamente indicative di una differenza di struttura. A questo proposito è interessante osservare che analoghe differenze intercorrono tra lo spettro ai raggi X della parte amorfa di un polibutadiene isotattico e quello della parte amorfa di un polibutadiene sindiotattico.

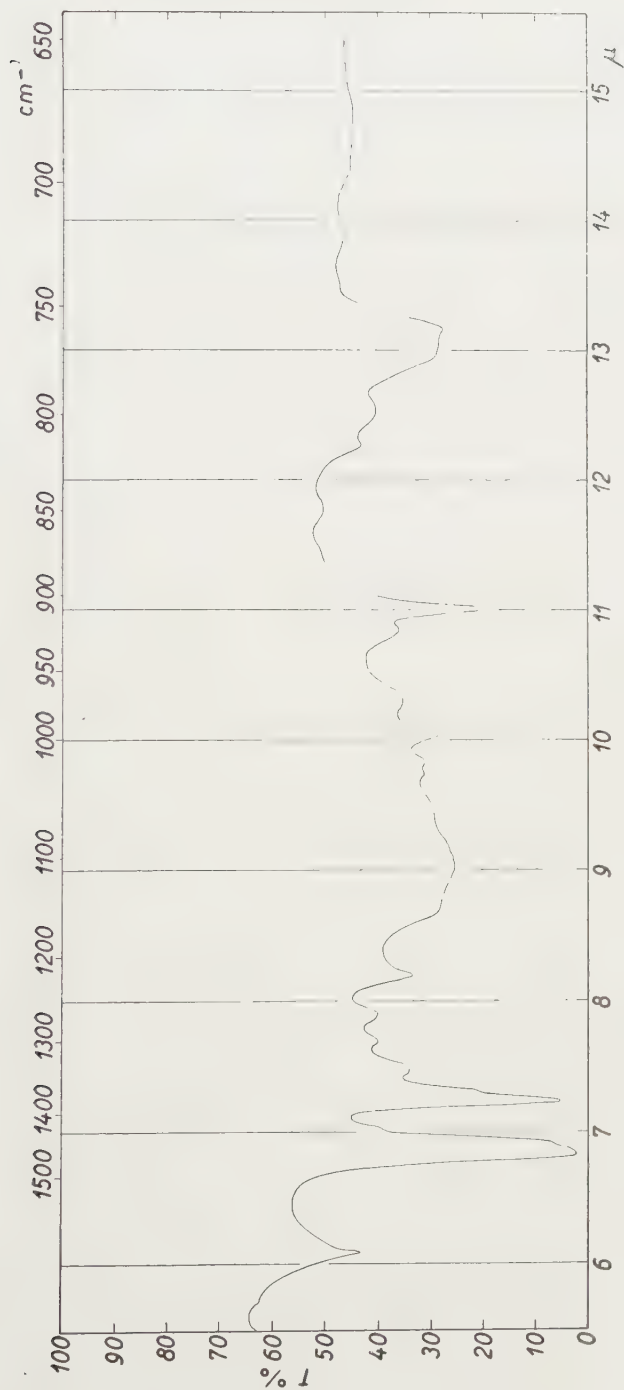


Fig. 2. -- Spettro IR di un polibutadiene isotattico idrogenato per il 97 % circa.

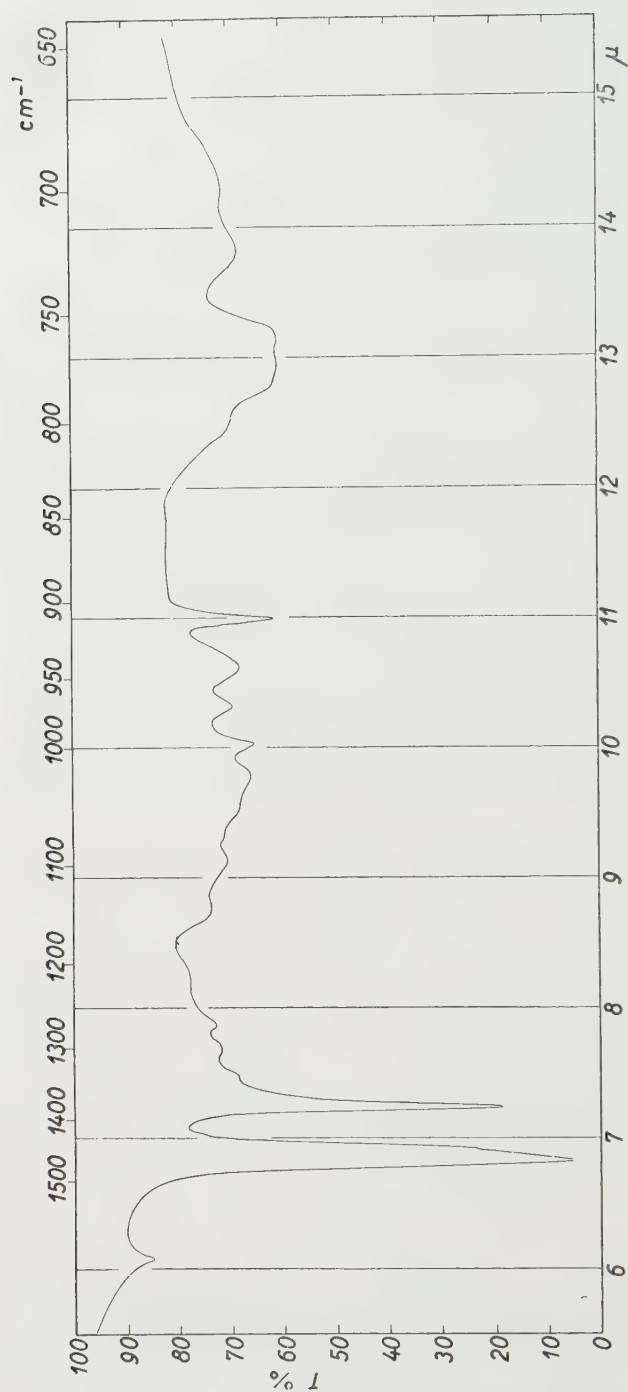


Fig. 3. - Spettro IR di un polibutadiene sindiotattico idrogenato per il 97% circa.

Il fatto che il polibutene avente struttura sterica di tipo sindiotattico da noi ottenuto per riduzione risulti amorfo ai raggi X può dipendere semplicemente dalla difficoltà che incontrano macromolecole di tale tipo ad ordinarsi in un reticolo cristallino. Si conoscono altri esempi di macromolecole stericamente ordinate, che però risultano amorse ai raggi X o difficilmente cristallizzabili; per esempio, alcuni polimeri degli acrilati [6], degli eteri vinilici [7], di alcuni polistiroli sostituiti [8].

Una delle cause che possono spiegare la mancanza di cristallinità nel polibutene da noi ottenuto per riduzione del polibutadiene sindiotattico, può essere la minore stabilità della fase cristallina del polibutene a struttura

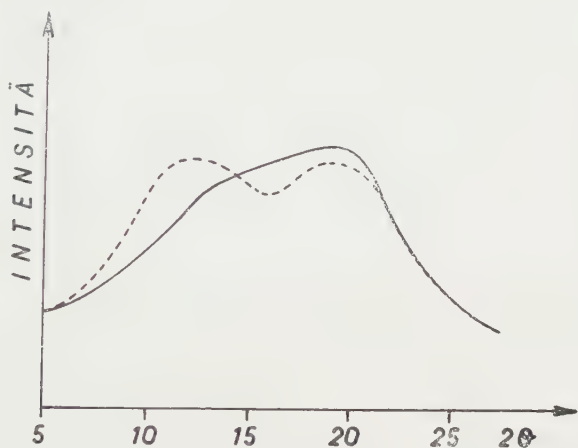


Fig. 4. - Registrazioni con contatore Geiger dello spettro ai raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di un polibutadiene sindiotattico idrogenato per il 97% circa (—) e di un polibutene amorfo ottenuto per frazionamento dal prodotto di polimerizzazione del butene-1 (---).

sindiotattica, per cui piccole irregolarità possono impedire la formazione di cristalli. È da tenere presente che il polipropilene sindiotattico [9] presenta una struttura cristallina ben diversa da quella degli altri polimeri sindiotattici noti ed una analoga struttura del polibutene non sarebbe isomorfa con quella del polibutadiene sindio. Per questa ragione mentre le irregolarità dovute ai gruppi vinilici residui non hanno notevole influenza nel caso del polibutene isotattico ottenuto per idrogenazione, perché il gruppo vinilico si comporta come isomorfo con quello etilico, tali irregolarità potrebbero avere una influenza molto maggiore nel caso del polibutadiene sindiotattico. Oltre ai gruppi vinilici residui il polibutene avente struttura sterica di tipo sindiotattico da noi ottenuto per idrogenazione conteneva altre irregolarità; si tenga presente infatti che il polibutadiene di partenza conteneva percentuali non trascurabili (5-6%) di unità 1,4 e non possedeva inoltre una cristallinità elevata (30-35%). Benché sia possibile ottenere (per esempio col sistema alluminio trietile-acetilacetato di molibdenile) polibutadiene sindio a purezza ste-

rica (cristallinità $\sim 60\%$) notevolmente superiore a quella del polimero da noi usato, tale polimero altamente cristallino, essendo insolubile, risulta difficilmente idrogenabile col metodo da noi usato.

CARATTERISTICHE DEI POLIMERI PARZIALMENTE IDROGENATI.

I polimeri parzialmente idrogenati ottenuti dal polibutadiene sindiotattico risultano amorfi, all'esame I.R. ed ai raggi X, quando la percentuale dei doppi legami idrogenati supera il 20% circa; i polimeri meno idrogenati presentano ancora cristallinità da polibutadiene sindiotattico.

Più interessanti risultano i polimeri parzialmente idrogenati ottenuti da polibutadiene isotattico. Abbiamo esaminato polimeri idrogenati rispettivamente per il $10-15\%$, $35-40\%$, $55-60\%$, $85-90\%$. Ai raggi X tali prodotti sono risultati tutti cristallini, sia pure in diversa misura (fig 1 *a, b*). Ciò significa che, data l'analogia nella struttura e nelle dimensioni delle costanti della cella elementare tra il polibutadiene ed il polibutene isotattici, è possibile almeno in parte la sostituzione nel reticolo cristallino di unità monomeriche butadieniche con unità buteniche o viceversa senza che scompaia la cristallinità e ciò prova che siamo in presenza di un caso di isomorfismo tra unità monomeriche del tipo di quelli descritti recentemente da uno di noi [10].

All'esame I.R. i polimeri idrogenati per il $10-15\%$ presentano le bande caratteristiche della cristallinità del polibutadiene isotattico, quelli idrogenati per l' $85-90\%$ presentano le bande di cristallinità del polibutene isotattico, sia pure in minore misura. Negli spettri I.R. dei polimeri idrogenati per $35-40\%$ ed il $55-60\%$ mancano invece quasi completamente le bande di cristallinità. Il fatto che questi prodotti risultino amorfi all'I.R. e cristallini ai raggi X è spiegabile tenendo presente il diverso significato della cristallinità I.R. e della cristallinità ai raggi X: quest'ultima dipende dalla regolarità di impacchettamento delle catene (che sussiste in tutti i polimeri esaminati, qualunque sia il grado di idrogenazione) mentre le bande di cristallinità I.R. risentono della regolarità di struttura delle singole catene presenti nel cristallo. Tale regolarità di struttura diminuisce, in un copolimero, man mano che ci si avvicina alla composizione 50% . Fenomeni analoghi a quelli da noi osservati nei copolimeri butene-butadiene isotattici ottenuti per idrogenazione sono stati osservati in vari copolimeri isotattici di stiroli sostituiti [10].

PARTE SPERIMENTALE.

Prodotti. - L' $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ è stato ottenuto da $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ (prodotto Montecatini), per riscaldamento a 100° circa sotto vuoto.

Il polibutadiene sindiotattico è stato preparato impiegando il sistema catalitico alluminio trietile-vanadio triacetilacetato, rapporto molare Al/V 10 [1]. Il polibutadiene isotattico è stato ottenuto impiegando il sistema alluminio trietile-cromo esacarbilamina, rapp. molare 10, catalizzatore invecchiato per 5 ore [2].

I prodotti grezzi di polimerizzazione venivano prima estratti con etere per allontanare la parte amorfa e quella a bassa cristallinità, e poi estratti con benzolo per portare in soluzione rispettivamente il polibutadiene iso o sindiotattico. La soluzione benzenica ottenuta dall'estrazione veniva usata direttamente per la reazione con $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$.

Caratteristiche dei polimeri usati:

	analisi IR, % 1,2	cristallinità %
polibutadiene sindiotattico	94-95	30-35
polibutadiene isotattico	99	40-45

Idrogenazione dei polimeri. — La reazione tra $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ e la soluzione benzenica del polimero veniva effettuata in un pallone da 0,5 l munito di refrigerante e collegato con una sorgente di azoto. Descriviamo una prova tipica di riduzione. Dall'apparecchiatura viene previamente allontanata l'aria e sostituita con azoto. Nel pallone vengono posti: benzolo cm^3 100; polimero g 1; $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ cm^3 5. La soluzione viene portata all'ebollizione. Già dopo 50-60' si comincia a formare nel pallone un precipitato gelatinoso. L'ebollizione viene continuata per 2 ore circa dopo di che si lascia raffreddare a temperatura ambiente e si aggiunge (molto lentamente all'inizio) metanolo. Durante l'aggiunta delle prime gocce di metanolo gran parte del coagulo formatosi durante la reazione tra $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ e polimero si ridiscioglie; poi, continuando l'aggiunta di metanolo, tutto il polimero coagula. Si lava ripetutamente il polimero con metanolo e lo si secca sotto vuoto. L'analisi IR del prodotto così ottenuto indica che il 50-60 % dei doppi legami risulta idrogenato. Solo una frazione del polimero ridotto è solubile in benzolo (~ 60 %), la rimanente risultando insolubile per formazione di legami a ponte tra le catene durante la reazione con $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$.

g 1 di polimero idrogenato per il 50-60 %, disciolti in 100 cm^3 di benzolo, vengono fatti reagire, a ricadere, con cm^3 5 di $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ per 2 ore circa. Il prodotto ottenuto da questa seconda idrogenazione risulta ridotto per l'85-90 %. La formazione di polimero reticolato risulta, in questa seconda riduzione, molto inferiore a quella che si ha nella prima. Si ripete per due volte ancora la reazione con $\text{AlH}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2$ sul prodotto idrogenato per 80-90 %, arrivando infine ad un prodotto che contiene 3 % circa di vinili residui.

Misure fisiche. — E s a m e a i r a g g i X. Si sono seguiti i metodi già descritti in altri lavori [11].

Analisi IR. Per la determinazione del grado di idrogenazione dei polibutadieni 1,2 sottoposti a riduzione ci si è serviti della banda a $7,25 \mu$ (vibrazione di deformazione simmetrica del metile del gruppo etilico), dove i polibutadieni 1,2 di partenza (iso o sindio) non presentano bande di intensità apprezzabile. Il coefficiente di estinzione usato è stato ottenuto misurando a $7,25 \mu$ l'assorbimento di una soluzione di polibutene, e per le condizioni strumentali adottate tale coefficiente è risultato $2,68 \text{ Moli}^{-1} \text{ cm}^2$.

La validità del metodo sopra descritto è stata verificata attraverso la determinazione complementare delle rimanenti unità polibutadieniche non idrogenate [12]. È stato usato un apparecchio Perkin Elmer, mod. 21, a doppio raggio, fornito di ottica in NaCl. I solventi usati, sono stati: il tetracloruro di carbonio per la determinazione dei gruppi etilici a $7,25 \mu$, il solfuro di carbonio per la determinazione delle unità butadieniche residue. Le analisi allo stato solido dei prodotti parzialmente idrogenati, per la determinazione dell'eventuale cristallinità da polibutene o da polibutadiene, sono state effettuate su lamine ottenute per stampaggio tra piastre riscaldate.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, L. FIORE, «Chimica e Industria», **41**, 526 (1959).
- [2] G. NATTA, L. PORRI, G. ZANINI, A. PALVARINI, «Chimica e Industria», **41**, 1163 (1959).
- [3] G. NATTA, P. CORRADINI, «J. Polymer Sci.», **20**, 251 (1956); G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), **23**, 363 (1957).
- [4] K. ZIEGLER, K. SCHNEIDER, J. SCHNEIDER, «Ann.», **623**, 9 (1959); A. E. G. MILLER, J. W. BISS, L. H. SCHATZMAN, «J. Org. Chem.», **24**, 627 (1959).
- [5] G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), **19**, 404 (1955).
- [6] M. L. MILLER, C. E. RAICHERT, «J. Am. Chem. Soc.», **80**, 4115 (1958).
- [7] C. E. SCHILDNECHT et al., «Ind. Eng. Chem.», **40**, 2104 (1948); **41**, 1998 (1949).
- [8] G. NATTA, D. SIANESI, «Rend. Acc. Naz. Lincei» (8), **26**, 418 (1959).
- [9] G. NATTA, P. CORRADINI, I. PASQUON, M. PERALDO, M. PEGORARO, in corso di stampa su questi «Rendiconti».
- [10] G. NATTA, «Makromol. Chem.», **35**, 93 (1960).
- [11] Cfr. per esempio G. NATTA, L. PORRI, P. CORRADINI, D. MORERO, «Chimica e Industria», **40**, 362 (1958).
- [12] D. MORERO, A. SANTAMBROGIO, L. PORRI, F. CIAMPELLI, «Chimica e Industria», **41**, 758 (1959).

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Analisi matematica. — *Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico* (*).

Nota III di LUIGI AMERIO, presentata (**) dal Socio M. PICONE.

§ 3. Dimostriamo due lemmi, il primo conseguenza del lemma fondamentale.

LEMMA I. — *Sia*

$$f(x, t) = \sum_n f_n(t) u_n(x) \quad (f_n(t) = (f(x, t), u_n(x))_{L_2})$$

funzione q. p. a valori in L_2 .

Allora la serie

$$(3.1) \quad \sum_n f_n^2(t) = \|f(x, t)\|_{L_2}^2$$

converge uniformemente in J.

Infatti dalla disuguaglianza

$$f_n(t + \tau) - f_n(t) \leq \|f(x, t + \tau) - f(x, t)\|_{L_2}$$

segue che le $f_n(t)$ sono funzioni q. p. (reali) di t .

Sia $\alpha = \{\alpha_k\}$ una successione regolare per la successione $\{f_n^2(t)\}$, cioè regolare per la successione (monotona) delle somme parziali nella serie (3.1). Possiamo supporre (estraendo eventualmente da α una sottosuccessione, che indicheremo ancora con α) che la successione $\{f(x, t + \alpha_k)\}$ converga uniformemente in J. Dalla disuguaglianza

$$\|f_n(t + \alpha_k) - f_n(t + \alpha_j)\| \leq \|f(x, t + \alpha_k) - f(x, t + \alpha_j)\|_{L_2}$$

segue che α è regolare per la successione $\{f_n(t)\}$.

Posto allora:

$$f_\alpha(x, t) = \lim_{k \rightarrow \infty} f(x, t + \alpha_k),$$

$$f_{n,\alpha}(t) = \lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \alpha_k),$$

risulta (per la continuità del prodotto scalare)

$$f_{n,\alpha}(t) = (f_\alpha(x, t), u_n(x))_{L_2}$$

e inoltre

$$(3.2) \quad \|f_\alpha(x, t)\|_{L_2}^2 = \sum_n f_{n,\alpha}^2(t).$$

(*) Istituto Matematico del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 febbraio 1960.

Dalla quasi-periodicità di $f_\alpha(x, t)$ e dalla disuguaglianza

$$| \|f_\alpha(x, t + \tau)\|_{L_2} - \|f_\alpha(x, t)\|_{L_2} | \leq \|f_\alpha(x, t + \tau) - f_\alpha(x, t)\|_{L_2},$$

segue la quasi-periodicità di $\|f_\alpha(x, t)\|_{L_2}$, e in particolare di $\|f(x, t)\|_{L_2}$. Per il lemma fondamentale, le serie (3.1), (3.2) convergono allora, per ogni α , uniformemente in J .

LEMMA II. - Siano $Y(x, t)$ e $Z(x, t)$ due soluzioni dell'equazione variazionale delle onde, corrispondenti rispettivamente ai termini noti $f(x, t)$ e $g(x, t)$, quasi-periodici come funzioni di t a valori in L_2 .

Allora, se le norme

$$\|Y(x, t)\|_E, \quad \|Z(x, t)\|_E$$

sono limitate in J , il prodotto scalare

$$(Y(x, t), Z(x, t))_E$$

risulta funzione *q. p.*, insieme alla sua derivata. Vale inoltre la formula

$$(3.3) \quad \frac{d}{dt} (Y(x, t), Z(x, t))_E = (f(x, t), z_t(x, t))_{L_2} + (g(x, t), y_t(x, t))_{L_2}.$$

Posto

$$(3.4) \quad \begin{cases} a_n = \left(y(x, 0), \frac{u_n(x)}{\lambda_n} \right)_D, & b_n = (y_t(x, 0), u_n(x))_{L_2}, \\ \bar{a}_n = \left(z(x, 0), \frac{u_n(x)}{\lambda_n} \right)_D, & \bar{b}_n = (z_t(x, 0), u_n(x))_{L_2}, \\ f_n(t) = (f(x, t), u_n(x))_{L_2}, & g_n(t) = (g(x, t), u_n(x))_{L_2}, \end{cases}$$

e inoltre

$$(3.5) \quad \begin{cases} \psi_n(t) = a_n \cos \lambda_n t + b_n \sin \lambda_n t + \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n(t - \eta) d\eta, \\ \omega_n(t) = \bar{a}_n \cos \lambda_n t + \bar{b}_n \sin \lambda_n t + \int_0^t g_n(\eta) \sin \lambda_n(t - \eta) d\eta, \end{cases}$$

si ha, in J , per le (1.12) e (1.15),

$$(3.6) \quad \begin{cases} y(x, t) = \sum_1^\infty \psi_n(t) \frac{u_n(x)}{\lambda_n}, & y_t(x, t) = \sum_1^\infty \frac{\psi'_n(t)}{\lambda_n} u_n(x), \\ z(x, t) = \sum_1^\infty \omega_n(t) \frac{u_n(x)}{\lambda_n}, & z_t(x, t) = \sum_1^\infty \frac{\omega'_n(t)}{\lambda_n} u_n(x). \end{cases}$$

Per ipotesi, esiste una costante $M > 0$ tale che risulti, in tutto J ,

$$(3.7) \quad \begin{cases} \|Y(x, t)\|_E^2 = \sum_1^\infty \left\{ \psi_n^2(t) + \frac{\psi_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} \leq M^2, \\ \|Z(x, t)\|_E^2 = \sum_1^\infty \left\{ \omega_n^2(t) + \frac{\omega_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} \leq M^2. \end{cases}$$

Dalle (3.5) segue

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \psi_n''(t) + \lambda_n^2 \psi_n(t) &= \lambda_n f_n(t) \\ \omega_n''(t) + \lambda_n^2 \omega_n(t) &= \lambda_n g_n(t) \end{aligned}$$

e quindi

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{\psi_n'(t) \omega_n'(t)}{\lambda_n^2} + \psi_n(t) \omega_n(t) \right\} = f_n(t) \frac{\omega_n'(t)}{\lambda_n} + g_n(t) \frac{\psi_n'(t)}{\lambda_n}.$$

La serie

$$(3.9) \quad \sum_n \left\{ f_n(t) \frac{\omega_n'(t)}{\lambda_n} + g_n(t) \frac{\psi_n'(t)}{\lambda_n} \right\}$$

converge uniformemente in J . La tesi segue osservando che risulta, ad esempio, per la seconda delle (3.7),

$$\begin{aligned} \sum_p^q f_p(t) \frac{\omega_p'(t)}{\lambda_p} &\leq \left(\sum_p^q f_p^2(t) \right)^{1/2} \left(\sum_p^q \frac{\omega_p'^2(t)}{\lambda_p^2} \right)^{1/2} \\ &\leq M \left\{ \sum_p^q f_p^2(t) \right\}^{1/2} \end{aligned}$$

e che, per il lemma I, la serie

$$\sum_n f_n^2(t)$$

converge uniformemente in J .

Si ha perciò, per le (3.4) e (3.6),

$$(3.10) \quad \sum_n \frac{d}{dt} \left\{ \psi_n(t) \omega_n(t) + \frac{\psi_n'(t) \omega_n'(t)}{\lambda_n^2} \right\} = \sum_n \left\{ f_n(t) \frac{\omega_n'(t)}{\lambda_n} + g_n(t) \frac{\psi_n'(t)}{\lambda_n} \right\} = \\ (f(x, t), z_t(x, t))_{L_2} + (g(x, t), y_t(x, t))_{L_2}$$

e inoltre, ancora per le (3.6),

$$(3.11) \quad (Y(x, t), Z(x, t))_E = \sum_n \left\{ \psi_n(t) \omega_n(t) + \frac{\psi_n'(t) \omega_n'(t)}{\lambda_n^2} \right\}.$$

A causa della convergenza uniforme, in J , della serie a primo membro della (3.10) risulta così provata la (3.3).

Osserviamo che, per le (1.20) e (3.7), si ha

$$|a_n - \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n \eta \, d\eta| \leq M.$$

Siccome $f_n(t) \sin \lambda_n t$ è funzione q. p., anche l'integrale

$$\int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n \eta \, d\eta$$

è allora q. p., essendo limitato in J. Lo stesso dicasi per l'integrale

$$\int_0^t f_n(\eta) \cos \lambda_n \eta \, d\eta.$$

Ne segue, per le (3.5), che $\psi_n(t)$ e $\psi'_n(t)$ sono funzioni q. p.: lo stesso può dirsi per $\omega_n(t)$ e $\omega'_n(t)$.

Ma allora risulta q. p., per ogni n , la funzione

$$f_n(t) \frac{\omega'_n(t)}{\lambda_n} + g_n(t) \frac{\psi'_n(t)}{\lambda_n}$$

e quindi, a causa della convergenza uniforme, in J, della serie (3.9), la funzione

$$(f(x, t), z_t(x, t))_{L_2} + (g(x, t), y_t(x, t))_{L_2} = \frac{d}{dt} (Y(x, t), Z(x, t))_E$$

è q. p.

Siccome, per le (3.7), si ha

$$|(Y(x, t), Z(x, t))_E| \leq M^2$$

si deduce la quasi-periodicità del prodotto scalare

$$(Y(x, t), Z(x, t))_E$$

e il lemma risulta dimostrato.

Si osservi che, ponendo $f(x, t) = g(x, t) = 0$, segue dalla (3.3):

$$(Y(x, t), Z(x, t))_E = \text{cost}$$

e in particolare, se è $Y = Z$,

$$\|Y(x, t)\|_E = \text{cost.}$$

Vale perciò, nel caso omogeneo, in corrispondenza delle soluzioni dell'equazione variazionale delle onde, il principio di conservazione dell'energia.

Possiamo, da ultimo, dimostrare il teorema enunciato nel § 1.

Sia $f(x, t)$ q. p., come funzione di t a valori in L_2 , e sia $Y(x, t)$ una soluzione dell'equazione variazionale delle onde, ad energia limitata in J.

Allora $Y(x, t)$ risulta q. p., come funzione di t a valori in E.

Se poniamo, per p e q finiti,

$$Y_{p,q}(x, t) = \left\{ \sum_p^q \psi_n(t) \frac{u_n(x)}{\lambda_n}, \sum_p^q \frac{\psi'_n(t)}{\lambda_n} u_n(x) \right\},$$

dalla quasi-periodicità di $\psi_n(t)$ e $\psi'_n(t)$ (per ogni n) segue che $Y_{p,q}(x, t)$ funzione quasi-periodica di t , a valori in E. Perciò, se dimostreremo che la serie

$$\left\{ \sum_1^\infty \psi_n(t) \frac{u_n(x)}{\lambda_n}, \sum_1^\infty \frac{\psi'_n(t)}{\lambda_n} u_n(x) \right\} = Y(x, t)$$

converge in E , uniformemente rispetto a $t \in J$, seguirà che $Y(x, t)$ è funzione q. p. di t , a valori in E . Per tale dimostrazione occorre e basta provare che la serie di funzioni q. p. non negative:

$$(3.12) \quad \sum_1^\infty \left\{ \psi_n^2(t) + \frac{\psi_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} = \|Y(x, t)\|_E^2$$

converge uniformemente in J .

Osserviamo che, per il lemma II, la somma $\|Y(x, t)\|_E^2$ di tale serie è q. p.

Sia $\alpha = \{\alpha_k\}$ una successione di numeri reali, regolare per la successione $\left\{ \psi_n^2(t) + \frac{\psi_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\}$.

Risulta, per le (3.5), (3.7), (3.12),

$$\sum_1^\infty \left\{ \psi_n^2(t) + \frac{\psi_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} = \sum_1^\infty \left(a_n - \int_0^t f_n(\eta) \sin \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2 + \left(b_n + \int_0^t f_n(\eta) \cos \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2 \leq M^2$$

da cui segue:

$$(3.13) \quad \sum_1^\infty \left\{ \psi_n^2(t + \alpha_k) + \frac{\psi_n'^2(t + \alpha_k)}{\lambda_n^2} \right\} = \sum_1^\infty \left(a_{n,k} - \int_0^t f_n(\eta + \alpha_k) \sin \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2 + \left(b_{n,k} + \int_0^t f_n(\eta + \alpha_k) \cos \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2 \leq M^2$$

dove le costanti $a_{n,k} = \psi_n(\alpha_k)$, $b_{n,k} = \frac{\psi_n'(\alpha_k)}{\lambda_n}$ soddisfano alla limitazione

$$(3.14) \quad \sum_1^\infty (a_{n,k}^2 + b_{n,k}^2) \leq M^2,$$

come si deduce dalla (3.13) ponendo $t = 0$.

Poiché $f(x, t)$, $\psi_n(t)$ e $\psi_n'(t)$ sono funzioni q. p., possiamo allora estrarre da $\{\alpha_k\}$ una sottosuccessione (che indicheremo ancora con $\{\alpha_k\}$) tale che risulti, uniformemente in J , e qualunque sia $n \geq 1$,

$$(3.15) \quad \begin{cases} \lim_{k \rightarrow \infty} f(x, t + \alpha_k) = g(x, t), \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \psi_n(t + \alpha_k) = \omega_n(t), \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \psi_n'(t + \alpha_k) = \omega_n'(t) \end{cases}$$

e quindi

$$(3.16) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} a_{n,k} = \bar{a}_n = \omega_n(0) \quad , \quad \lim_{k \rightarrow \infty} b_{n,k} = \bar{b}_n = \frac{\omega_n'(0)}{\lambda_n}.$$

Inoltre le funzioni $g(x, t)$, $\omega_n(t)$, $\omega'_n(t)$ sono q. p. Dalla prima delle (3.15) segue, per ogni n e uniformemente in J ,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f_n(t + \alpha_k) = \lim_{k \rightarrow \infty} (f(x, t + \alpha_k), u_n(x))_{L_2} =$$

$$(g(x, t), u_n(x))_{L_2} = g_n(t)$$

sicché risulterà, per le (3.13), (3.15) e (3.16),

$$(3.17) \quad \omega_n^2(t) + \frac{\omega_n'^2(t)}{\lambda_n^2} =$$

$$\left(\bar{a}_n - \int_0^t g_n(\eta) \sin \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2 + \left(\bar{b}_n + \int_0^t g_n(\eta) \cos \lambda_n \eta \, d\eta \right)^2.$$

Si ottiene inoltre, per la prima delle (3.8), la seconda e la terza delle (3.15), uniformemente in J ,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \psi_n''(t + \alpha_k) = \omega_n''(t),$$

sicché $\omega_n(t)$ risulterà un integrale della seconda delle (3.8).

Segue poi, dalla (3.12),

$$\sum_1^\infty \left\{ \psi_n^2(t + \alpha_k) + \frac{\psi_n'^2(t + \alpha_k)}{\lambda_n^2} \right\} \leq M^2$$

e, per $k \rightarrow \infty$,

$$\sum_1^\infty \left\{ \omega_n^2(t) + \frac{\omega_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} \leq M^2.$$

Si ricava, in particolare, posto $t = 0$,

$$\sum_1^\infty (\bar{a}_n^2 + \bar{b}_n^2) < +\infty$$

e quindi esiste, in J , una e una sola soluzione $Z(x, t)$ dell'equazione variazionale delle onde, con termine noto $g(x, t)$, la quale soddisfi alle condizioni iniziali

$$\left(z(x, 0), \frac{u_n(x)}{\lambda_n} \right)_D = \bar{a}_n, (z_t(x, 0), u_n(x))_{L_2} = \bar{b}_n.$$

Ne segue, per la (3.17),

$$\| Z(x, t) \|_E^2 = \sum_1^\infty \left\{ \omega_n^2(t) + \frac{\omega_n'^2(t)}{\lambda_n^2} \right\} \leq M^2$$

e, per il lemma II, $\| Z(x, t) \|_E^2$ risulta funzione q. p.

Dal lemma fondamentale segue allora la convergenza uniforme, in J , della serie (3.12), cioè la dimostrazione del teorema.

Analisi matematica. — *Un teorema di stabilità per le equazioni differenziali lineari del secondo ordine.* Nota di GIORGIO TREVISAN, presentata (*) dal Corrisp. G. SCORZA DRAGONI.

In questa Nota si dà un criterio di stabilità per l'equazione differenziale ordinaria

$$(1) \quad y'' + Q(x)y' + \frac{\beta(x)}{\alpha(x)}y = 0,$$

dove $Q(x)$, $\beta(x)$ ed $\alpha(x)$ sono funzioni continue definite per $x \geq a$; cioè un criterio che assicura in $x \geq a$ la limitatezza di ogni soluzione della (1) assieme alla limitatezza della sua derivata prima.

1. Si premette un lemma, estensione di un altro dato dall'autore in una Nota (1) precedente, avvertendo che la dimostrazione si raggiunge con opportune modificazioni dei procedimenti lì usati e che il nuovo lemma contiene il vecchio, riducendosi ad esso se $Q(x) \equiv 0$.

LEMMA. — Se è per $x \geq a$:

A) $\beta(x) > 0$;

B) $\alpha(x) > 0$ e non decrescente;

C) $\beta(x) e^{\int_a^x Q(t) dt}$ non decrescente

allora la funzione

$$(2) \quad \Phi_y(x) = \frac{y'^2(x)}{\beta(x)} + \frac{y^2(x)}{\alpha(x)},$$

dove $y(x)$ è una qualunque soluzione della (1), è non crescente.

Infatti, posto $z(x) = e^{\int_a^x Q(t) dt} \cdot y'(x)$, l'equazione (1), sotto forma autoaggiunta, si scrive

$$z'(x) + \frac{\beta(x)}{\alpha(x)} e^{\int_a^x Q(t) dt} y(x) = 0$$

e con ovvii passaggi

$$(3) \quad \frac{1}{2} \frac{[z^2(x)]'}{e^{\int_a^x Q(t) dt} \beta(x)} + \frac{y(x)y'(x)}{\alpha(x)} = 0.$$

(*) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) TREVISAN GIORGIO, *Su l'equazione differenziale $y''(x) + A(x)y(x) = 0$* , « Rendiconti Seminario Matematico », Università di Padova, 1954.

Si integri la (3) da x_0 ad x e si supponga da ora che sia $a \leq x_0 \leq x$; a ciascuno dei due integrali che si ottengono si applichi il secondo teorema della media, il che è lecito tenendo conto delle B) e C). Dopodiché, effettuato anche il calcolo dei quattro integrali che se ne ricavano si ha

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\beta(x_0) e^{x_0}} [z^2(\xi) - z^2(x_0)] + \frac{1}{\beta(x) e^x} [z^2(x) - z^2(\xi)] + \\ & + \frac{1}{\alpha(x_0)} [y^2(\xi_1) - y^2(x_0)] + \frac{1}{\alpha(x)} [y^2(x) - y^2(\xi_1)] = 0, \end{aligned}$$

dove ξ e ξ_1 sono convenienti numeri compresi tra x_0 ed x .

$$\text{Ora sempre per le B) e C)} \quad \frac{1}{\beta(x_0) e^{x_0}} - \frac{1}{\beta(x) e^x} e^{\frac{1}{\alpha(x_0)} - \frac{1}{\alpha(x)}}$$

risultano non negative per $x \geq x_0 \geq a$ e ciò permette di dedurre dall'ultima eguaglianza la disuguaglianza

$$\frac{1}{\beta(x) e^x} z^2(x) - \frac{1}{\beta(x_0) e^{x_0}} z^2(x_0) + \frac{y^2(x)}{\alpha(x)} - \frac{y^2(x_0)}{\alpha(x_0)} \leq 0$$

e sostituito in questa al posto di $z(x)$ la sua espressione $e^{x_0} \int_{x_0}^x Q(t) dt y'(x)$ se ne ricava in definitiva la tesi $\Phi_y(x) - \Phi_y(x_0) \leq 0$.

Vale ora il seguente

TEOREMA. *Tutte le soluzioni dell'equazione (1) sono stabili se oltre a valere le A), B), C) è verificata la*

D) $\alpha(x)$ e $\beta(x)$ sono superiormente limitate in $x \geq a$.

Infatti se $y(x)$ è una soluzione della (1) per il LEMMA si ha

$$\frac{y'^2(x)}{\beta(x)} + \frac{y^2(x)}{\alpha(x)} \leq \Phi_y(a) \quad (x \geq a)$$

da cui

$$|y'(x)| \leq \{\beta(x) \Phi_y(a)\}^{1/2}, \quad |y(x)| \leq \{\alpha(x) \Phi_y(a)\}^{1/2}$$

e tenendo conto della D) si ha la tesi.

2. Se nell'equazione (1) si pone $Q(x) \equiv 0$, la C) dice che $\beta(x)$ è non decrescente ed il TEOREMA diventa uno già dato da Caccioppoli⁽²⁾ e la dimostrazione qui svolta diventa quella esposta dall'autore nella Nota citata in⁽¹⁾.

Basta un esempio per vedere subito la portata del Teorema stabilito

(2) RENATO CACCIOPPOLI, *Una questione di stabilità*, « Rendiconti Accademia Naz. Lincei », 1930.

Si ponga nella (1) $\beta(x) = e^{\cos x}$, $Q(x)$ sia una qualunque funzione tale che $Q(x) \geq -1/2 \sin x$ e sia $\alpha(x)$ una funzione positiva, non decrescente, superiormente limitata.

Allora le ipotesi del TEOREMA sono verificate. Per dimostrare la C) basta osservare che in questo caso

$$\frac{d}{dx} \left[\beta(x) e^{\int_{x_0}^x Q(t) dt} \right] \geq 0.$$

Ora è evidente quale larga condizione sia imposta alla $Q(x)$ e risulta anche che $\frac{\beta(x)}{\alpha(x)}$ è oscillante e non a variazione limitata.

Geologia. — *Il traforo del Monte Bianco; prime osservazioni geologiche sul tratto dall'imbocco italiano alla progressiva 1300* (*). Nota di PAOLO BAGGIO, GIULIO ELTER e ROBERTO MALARODA, presentata (**) dal Socio GB. DAL PIAZ.

Il traforo del M. Bianco, destinato ad unire le località di Entrèves, nell'alta Val d'Aosta e di les Pèlerin, presso Chamonix, presenta notevole interesse anche dal punto di vista geologico, poiché attraversa le formazioni sedimentarie e cristalline dell'Elvetico l. s. di questo grande massiccio esterno delle Alpi.

Gli studi previsti, secondo il programma opportunamente predisposto dal Comitato per la Geologia, la Geografia e la Mineralogia del C.N.R., auspice l'Accademia Nazionale dei Lincei, riguardano, per la parte geologica, il completo rilevamento di dettaglio lungo il tracciato della galleria, con campionatura dei materiali incontrati che verranno conservati nelle collezioni dell'Istituto di Geologia dell'Università di Torino (1). I risultati delle osservazioni effettuate e lo studio dei materiali raccolti, nonché le correlazioni con le condizioni geologiche di superficie, saranno elaborati con apposite pubblicazioni a cura di G. Elter per la parte sedimentaria e di P. Baggio per quella cristallina.

Nel settore francese gli studi corrispondenti saranno effettuati dal *Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières*, mentre la raccolta dei dati e dei materiali del settore italiano viene gentilmente eseguita dal personale della Divisione Geomineraria del C.N.R.N. (Gruppo α diretto dal dott. P. Baggio).

Per il tratto italiano i lavori di perforazione, iniziati l'8 gennaio 1959, sono giunti il 14 dicembre 1959 alla progressiva di m 1304,30 avendo raggiunto, dopo l'attraversamento delle formazioni sedimentarie, i terreni cristallini del Massiccio del M. Bianco.

Riteniamo opportuno, rinviando agli studi di dettaglio sopra preannunciati la definitiva illustrazione delle condizioni geologiche, anticipare in questa Nota le osservazioni di maggior rilievo; essa verrà successivamente

(*) Lavoro compreso nel programma di studi sul traforo del M. Bianco, eseguito presso l'Istituto di Geologia dell'Università di Torino e presso il Laboratorio di Torino del C.N.R.N. con il contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche e sotto gli auspici dell'Accademia Nazionale dei Lincei.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) Ringraziamo il prof. A. Bianchi, Presidente del competente Comitato del C.N.R. ed il prof. Gb. Dal Piaz per aver promosso gli studi geologici sul traforo, il prof. F. Ippolito, Segretario Generale del C.N.R.N., per aver concessa l'indispensabile collaborazione della Divisione Geomineraria del C.N.R.N., la Società per il Traforo del M. Bianco ed in particolare il Direttore dei lavori, ing. G. Catalano, per aver permesso e favorito i sopralluoghi in galleria.

integrata da altre analoghe comunicazioni periodiche mano a mano che l'avanzamento del traforo permetterà di farlo.

L'esposizione, volutamente a carattere sommario, del presente lavoro viene, per brevità e chiarezza, riferita all'unito grafico nel quale sono indicate le essenziali caratteristiche della serie dei terreni, le giaciture, e le zone più importanti di cataclasi e milonisi, nonché l'ubicazione delle più notevoli venute d'acqua incontrate.

Esso riassume i dati principali risultanti sia dai rapporti che la Divisione Geomineraria del C.N.R.N. redige seguendo giorno per giorno l'avanzamento della galleria, sia dai diagrammi che la medesima Divisione mette a disposizione dei tecnici preposti ai lavori.

Nel nostro grafico sono state riportate in due colonne parallele la successione litologica, inferiormente, e le giaciture dei piani di stratificazione, superiormente. Queste ultime sono indicate di dieci in dieci metri e si riferiscono a valori medi, in alcuni casi anche tenendo conto di misure effettuate in corrispondenza a progressive limitrofe. I principali effetti di deformazione tettonica compaiono, in rosso, sul lato inferiore delle colonne, ove sono state indicate le diaciasi e le faglie con la loro giacitura, le zone di pieghettatura e le zone di maggiore deformazione clastica. Le aree colpite da diffusi fenomeni di cataclasi o milonisi sono contrassegnate con un reticolo rosso distinguente tre gradi progressivi di intensità. È da avvertire, riguardo a questo simbolo, che in certe zone esso corrisponde a fasce di rocce cataclastiche, o quanto meno a densi sistemi di diaciasi o di faglie; in altri casi invece esso indica rocce fittamente laminate, con piani di laminazione subparalleli a quelli di stratificazione, spesso tanto poco appariscenti da essere individuati in galleria soprattutto per la grande frequenza che vi assumono le vene tardive, perlopiù concordanti, di quarzo e calcite. Al lato superiore delle colonne, in azzurro, sono riportati infine i dati relativi alle venute d'acqua incontrate, distinguendo i semplici stillicidi da quelle con portata di almeno 10 l/sec. Il grafico si riferisce alle condizioni esistenti nella stessa giornata in cui furono raggiunte le progressive corrispondenti; un controllo successivo non è stato possibile per tutte le venute d'acqua a causa dei lavori di rivestimento. Bisogna peraltro avvertire che, per tutte, si è notata una tendenza alla progressiva diminuzione di portata, per alcune anche fino all'esaurimento. Solo delle tre venute maggiori, costituite da acque solfuree, si è potuto indicare anche, oltre a quella iniziale, una delle portate controllate in tempi successivi.

Le formazioni sedimentarie, nella zona attraversata dalla galleria, sembrano appartenere ad una serie parautoctona, mancando termini sicuramente attribuibili alla copertura autoctona del M. Bianco, termini che sono stati invece riconosciuti in altri punti non lontani, come la Vachey nella Val Ferret Italiana [3]. Nella speranza di poter fornire, con il preannunciato studio di dettaglio, ulteriori precisazioni si è creduto opportuno distinguere per il momento una serie di raggruppamenti di litofacies che sono quelli indicati nella colonna inferiore del grafico.

Uno di questi raggruppamenti comprende delle filladi quarzoso-sericitiche, quasi sempre più o meno calcarifere che, per comparazione con facies analoghe elvetiche e ultraelvetiche, potrebbero essere attribuite al Toarciano-Aleniano (limite Lias-Dogger). Le encriniti ed i calcari encrinitici che compaiono tra le progressive 886 e 1007 sono invece, in base al medesimo criterio, attribuibili verosimilmente al Dogger. Un terzo complesso, meglio rappresentato di tutti, comprende poi dei calcari, calcari argilloso-sericitici e scisti calcarei, tutti tipi litologici che sfumano ripetutamente l'uno nell'altro e che possono raggiungere talora anche facies nettamente filladiche; quest'ultimo complesso è attribuibile al Malm, o a parte di esso. Più recenti ancora sono probabilmente i materiali raggruppati nel complesso dei calcari siliciferi, nel quale si osservano anche fascie a composizione nettamente quarzoso-sericitica. Le rocce di questo gruppo, a colorazione più chiara delle altre, contengono quantità variabili di quarzo, sempre sotto forma di aggregato microgranulare. In prossimità del contatto con il Cristallino, per una potenza di 3 metri circa, compaiono delle facies pelitico-arenacee di età imprecisabile. Infine, il contatto immediato è segnato da una piccola intercalazione di un materiale grigio, macroscopicamente con aspetto arenaceo, che al microscopio risulta composto essenzialmente da calcite, quarzo e sericite-muscovite: si tratta verosimilmente di una roccia tettonica mista (*tektonische Mischgesteine* del Grubenmann-Niggli ([5], p. 156).

I diversi complessi di facies ora descritti, con l'eccezione delle pelitico-arenacee e della probabile roccia tettonica mista, vennero attraversati più volte dalla galleria ⁽²⁾. Si è quindi in presenza di ripetizioni tettoniche degli stessi materiali; in qualche caso la successione di limitate serie normali e inverse potrebbe corrispondere a delle pieghe isoclinali, più sovente la ripetizione disordinata dei termini fa pensare piuttosto ad uno stile tettonico più complesso, avvicinabile a quello delle scaglie listriche.

Gli ultimi ventitre metri di galleria (progressive 1281, 25-1304, 30) attraversano le rocce cristalline. Si tratta di materiali colpiti da intensi fenomeni di cataclasi e milonisi, la cui natura originaria si rivela all'osservazione microscopica come quella di graniti a grana media e di graniti microgranulari apatitici ([1], pp. 561 e 565). Attualmente la tessitura e struttura di queste rocce è quella di cataclasiti e miloniti; bisogna peraltro osservare che si tratta di tipi molto particolari di queste tettoniti, nei quali la blastesi ha netta e talora quasi totale prevalenza sulla clastesi rigenerando la massa di fondo in un aggregato microcristallino in cui, oltre al quarzo ed ai feldispati, compaiono anche piccole ma abbondanti lamelle di muscovite e biotite. I frammenti relitti delle rocce originarie presentano talora evidenti caratteri di cata-

(2) Quello dei calcari più o meno argillosi sette volte, il complesso dei calcari siliciferi tre volte, le filladi quattro volte, mentre delle encriniti si osservano tre distinte intercalazioni principali. Compaiono inoltre nella serie dei terreni anche delle intercalazioni minori che potrebbero essere puramente stratigrafiche e rappresentare addentellati tra due facies contermini.

clasi, specie nel quarzo e plagioclasio; più spesso invece questi sono di entità trascurabile e nel relitto si osserva ancora inalterata la tessitura e la composizione del granito. Si tratta pertanto di rocce geneticamente legate ad un ambiente di transizione tra quello di epizona caratteristico delle tettoniti a deformazione postcristallina e quello di epimesozona delle tettoniti cristalloblastiche, rocce che devono essere indicate come *blastomiloniti* e *blastocataclasiti granitiche* ⁽³⁾.

Per quanto riguarda le condizioni tettoniche ⁽⁴⁾, incominciando dalle giaciture dei piani di stratificazione, risulta evidente anche ad una sommaria osservazione dell'unità rappresentazione grafica che gli strati sono di norma fortemente inclinati. Benché giaciture esattamente verticali compaiano solo raramente, salvo in prossimità al contatto con le rocce cristalline, i valori dell'inclinazione sono però in genere compresi tra 80° con immersione a SE e 80° con immersione a NW. Più raramente si incontrano valori inferiori d'inclinazione raggiungendo, solo in qualche punto, un angolo di 60° per immersioni a NW.

Le direzioni dei piani di stratificazione si presentano relativamente costanti. Esse sono comprese tra N 20 E – S 20 W e N 60 E – S 60 W e si stabilizzano su valori prossimi a N 25 E – S 25 W nel tratto di galleria che attraversa le formazioni sedimentarie più prossime al Cristallino.

Salvo casi eccezionali, evidentemente in rapporto a disturbi tettonici locali, le immersioni sono sempre a NW. Da queste condizioni si discostano invece nettamente le formazioni attraversate dal primo tratto di galleria, e precisamente dall'imbocco fino alla progressiva 160 circa, che immergono a SE con inclinazioni tra 75° e 90°. Queste immersioni si raccordano con quelle osservabili in prossimità, sui versanti opposti delle Valli Veni e Ferret Italiana, nei terreni sedimentari sottostanti alle scaglie listriche cristalline del M. Chétif e del M. La Saxe. Mancano pertanto, o sono di trascurabile entità in questa zona prossima all'imbocco italiano, i fenomeni di flessione superficiale di cui non si sono riscontrati gli effetti in galleria. Essi esistono effettivamente, e talora sono bene evidenti in superficie anche nella zona sovra-

(3) Il termine *blastocataclasite*, il cui significato sembra sufficientemente definito dalla descrizione dei caratteri strutturali che vien data nel testo e dall'analogia col termine ben noto di blastomilonite, non è usato nella letteratura petrografica, probabilmente a causa della rarità del tipo litologico per il quale viene qui proposto. Infatti, mentre per le tettoniti a deformazione postcristallina con laminazione, sono comuni termini che indicano un complessivo accentuarsi della blastesi sulla clastesi ([5], p. 18) (miloniti–*Milonitgneiss*–blastomiloniti), nelle corrispondenti rocce non laminate (cataclasiti) la blastesi deve essere molto più eccezionale.

(4) Sono indicate in questa parte della nota le condizioni tettoniche sicuramente constatate in galleria, facendo astrazione dalle probabili superfici di scorrimento che, come è detto precedentemente, dovrebbero separare una serie di scaglie listriche e la cui presenza potrebbe essere accertata solo mediante una precisa e sicura datazione dei vari termini della serie sedimentaria.

stante il tracciato, ma evidentemente interessano uno spessore di roccia relativamente esiguo.

Le deformazioni tettoniche, in tutta la zona attraversata dalla galleria, sono essenzialmente di tipo clastico; comuni sono infatti zone di cataclasi e milonisi, piani di laminazione e di faglia mentre subordinatamente, e sempre con carattere di motivo locale, compaiono pieghettature nelle rocce più incompetenti della serie (filladi e calcari argilloso-sericitici fittamente stratificati).

Si tratta sempre in quest'ultimo caso di pieghe a piccolo raggio, di piccole dimensioni, con assi orizzontali o quasi, la cui direzione corrisponde a quella localmente dominante nei vicini strati non ripiegati. Alcune volte zone con deformazioni di questo tipo sfumano per gradi in altre a deformazione di tipo clastico; ciò si osserva particolarmente, per esempio, alle progressive 490-500, 620, 780-790, 970.

I fenomeni di cataclasi e milonisi si fanno sempre più frequenti e sempre più vistosi mano a mano che ci si avvicina al contatto tra la serie sedimentaria ed il Cristallino. Si è creduto opportuno rappresentare graficamente le zone in cui questi fenomeni sono più visibili; si tratta di punti nei quali si addensano in particolar numero le diaclasi, o in cui esse sono così fitte che la roccia passa ad una vera e propria cataclasite. Altre volte, e ciò succede particolarmente nelle filladi, si hanno tuttavia piuttosto dei piani di laminazione, subparalleli a quelli di stratificazione, talora anche molto fitti.

In quei casi sono particolarmente significative, per individuare la zona di disturbo, le vene e le lenti di calcite e quarzite che costantemente le accompagnano. Ciò si verifica in particolare per gli scisti calcarei più o meno filladici intorno alle progressive 350 e 700, nei quali si osservano filoncelli concordanti con potenza fino a 15-35 cm, e arnioni con spessore di 35-45 cm. Negli ultimi 400 metri di galleria zone di laminazione con abbondanti permeazioni di quarzo e calcite concordanti si trovano alle progressive 940-970, 1010-1070, 1190-1210 e 1250-1260; particolare cenno merita il tratto tra le progressive 1015 e 1060, ove i tipi litologici si presentano nettamente laminati, solcati da un fitto sistema di vene in gran parte calcitiche, prevalentemente concordanti, talvolta intrecciantisi ed anastomizzantisi reciprocamente.

Mentre non sono rare le diaclasi, delle quali sono state rappresentate graficamente solo le principali, sono relativamente scarse le vere e proprie faglie, e anche queste caratterizzate da rigetti di trascurabile entità. Per quanto riguarda la loro giacitura, fino alla progressiva 435 il campo di variabilità delle direzioni è compreso tra N 50 E - S 50 W e N 80 E - S 80 W con inclinazioni sempre superiori ai 50° ed immersioni varie.

Nell'ultima parte della galleria si nota, nelle faglie, una tendenza direzioni subparallele a quelle dei piani di stratificazione; ciò vale in particolare per il tratto compreso tra le progressive 1130 e 1280. I piani di faglia si scostano in questa zona da quelli di stratificazione talora solo per il minimo valore dell'inclinazione.

Giunti tettonici con giaciture suborizzontali, talora passanti a microfaglie perché sede di limitati movimenti relativi, come quelli graficamente

rappresentati alla progressiva 442 e alla progressiva 925, hanno importanza minima, estensione limitata, e devono la loro segnalazione unicamente alla eccezionalità della giacitura.

Dato il favorevole rapporto fra tracciato dell'opera e giaciture delle stratificazioni, nonché la natura petrografica delle rocce incontrate, questo tratto di galleria non presentava particolari difficoltà di carattere geologico. Gli unici, previsti, inconvenienti si sono registrati in corrispondenza ad alcune intercalazioni filladiche, e precisamente alla progressiva 498 circa (limitata intercalazione di filladi sericitico-quarzose entro a filladi calcarifere) ed alla progressiva 813 circa (entro ad una potente successione di filladi, qui particolarmente milonitizzate). In queste due località si sono verificati fenomeni di crollo dalla volta. Tra le progressive 1150 e 1160 un calcare molto compatto silicifero, compreso fra due piccole intercalazioni di calcari più laminati, ha dato luogo a fenomeni di autoclasi.

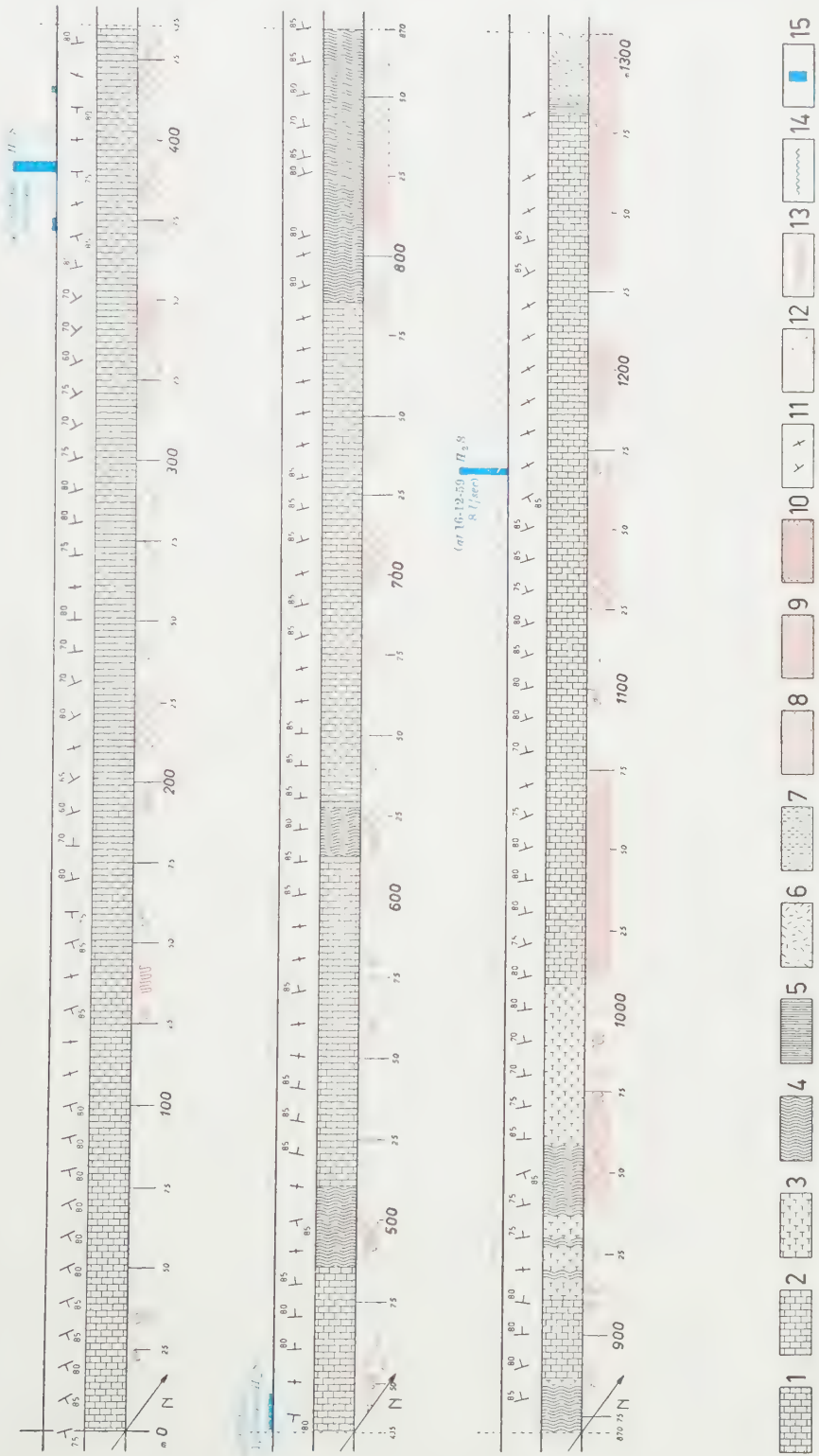
A proposito delle condizioni idrogeologiche, nella galleria si sono osservate solo infiltrazioni d'acqua di limitata portata. Tutte, o quasi tutte, le venute d'acqua sono legate alla presenza dei materiali più calcarei della serie e mancano totalmente nelle filladi non calcarifere. Frequentemente si è pure notata la dipendenza delle infiltrazioni da zone tettonicamente disturbate. Portate di una certa consistenza si ebbero solo in due punti, alle progressive 389-394 e 1169. Quest'ultima, inizialmente (20 novembre 1959) di oltre 100 l/sec, si riduceva a 40-50 l/sec dopo 8 ore, a 10-15 l/sec dopo 24 ore, e risultava di 8 l/sec ad una verifica effettuata il 16 dicembre 1959. La venuta delle progressive 389-394 era di 80-90 l/sec all'inizio (11 marzo 1959) e risultava di 20-25 l/sec al 28 ottobre 1959 e di 10 l/sec il 26 febbraio 1960. Le temperature delle acque, controllate periodicamente in più punti, non hanno dato luogo ad osservazioni di particolare rilievo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] BAGGIO P., *Il granito del Monte Bianco e le sue mineralizzazioni uranifere (I contributo)*, «Studi e Ricerche della Divisione Geomineraria del C.N.R.N.», 1, 527-652 (1958), 13 tt., con ff. n. t.
- [2] CITA M. B., *Studi geologici sulla Val Ferret Italiana (alta Val d'Aosta)*, «Boll. Serv. Geol. It.», 75, 69-172 (1953), 2 tt., 10 ff. n. t.
- [3] ELTER G., *La zona penninica dell'alta e media Valle d'Aosta e le unità limitrofe*, in corso di pubblicazione nelle «Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova», 22.
- [4] ELTER P., *Etudes géologiques dans le Val Veni et le Vallon du Breuil (Petit St. Bernard)*, Thèse, Université de Genève, 38 pp. (1954), 2 tt., 2 ff. n. t.
- [5] MALARODA R., *Revisione e aggiornamento della sistematica delle tettoniti a deformazione post-cristallina (Miloniti I. s. Auct.)*, «Rend. Soc. Min. It.», 3, 150-171 (1946).
- [6] OLIVERO S. & PENTA F., *Sulle misure di temperatura nel traforo del Monte Bianco*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», ser. 8, 26, 731-737 (1959), 2 ff. n. t.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

1. Complesso dei calcari siliciferi a fasce di quarzite sericitica, localmente con intercalazioni di materiali analoghi a quelli del complesso 2 (*Cretaceo inferiore-Malm superiore?*).
2. Complesso dei calcari, calcari argilloso-sericitici e scisti calcarei, talora anche con facies nettamente filladiche (*Malm?*). - 3. Encriniti e calcari encrinitici (*Dogger?*). - 4. Complesso delle filladi quarzoso-sericitiche e delle filladi più o meno calcarifere (*Toarciano-Aleniano?*).
5. Scisti pelitico-arenacei di età non precisabile. - 6. Blastocataclasi granitiche. - 7. Blastomiloniti granitiche. - 8. Zone di cataclasi e di laminazione; zone con frequenti piccole diaciasi; aree in cui si nota una più diffusa permeazione di vene quarzitiche e calcitiche.
9. Zone di cataclasi o di milonisi intense. - 10. Idem, ancora più accentuate. - 11. Giaciture degli strati. - 12. Giaciture delle diaciasi (tratteggio) e delle faglie (linea continua).
13. Rocce pieghettate (nel simbolo i fianchi sono disegnati paralleli alla direzione assiale delle pieghe). - 14. Stillicidi e venute d'acqua con portate inferiori a 10 l/sec. - 15. Venute d'acqua con portate superiori a 10 l/sec (l'altezza del segno è proporzionale alla portata media registrata nel giorno stesso in cui avvenne la perforazione (1 mm = 10 l/sec). Il 26 febbraio 1960 la portata era scesa a 10 l/sec alla progressiva 389 ed a 1,5 l/sec alle progressive 436-450. Alla progressiva 1170 la portata era di soli 8 l/sec il 16 dicembre 1959.



Botanica. — *Come si stabilisce l'accrescimento definito negli apici delle pine maschili in Pinus pinea L.* (*). Nota di RINA SIGNORINI CHIMENTI, presentata (**) dal Corrisp. E. FRANCINI CORTI.

All'apice dei rami ad accrescimento indefinito (macrocladi) dei pini è chiaramente visibile una zona composta di cellule assai poco colorabili, che non hanno spiccate caratteristiche meristematiche. Questa regione terminale fa nettamente contrasto con i fianchi dell'apice, che sono invece occupati da cellule meristematiche intensamente colorabili. La regione assile dell'apice, cioè la zona midollare, ha caratteristiche intermedie, essendo composta da cellule più cromofile e più attivamente meristematiche di quelle apicali, ma non in così alto grado come quelle dei fianchi.

Illustrando questa particolare conformazione in *Pinus silvestris* ed in altre Gimnosperme, Camefort⁽¹⁾ ha proposto una interpretazione dell'apice vegetativo di queste piante che si riporta alla teoria dell'*anello iniziale* di Plantefol⁽²⁾. Secondo questa teoria la base dell'apice vegetativo è circondata da una banda di cellule a carattere fortemente meristematico, detta appunto *anello iniziale*, da cui procede l'accrescimento e traggono origine le nuove formazioni. L'apice vegetativo vero e proprio è formato invece da cellule che sono passive per quanto riguarda l'organogenesi e l'istogenesi. Esiste poi un meristema midollare situato sotto la zona apicale e circondato dall'anello iniziale, il cui valore meristematico è superiore a quello dell'estrema zona apicale ed inferiore a quello della regione dei fianchi.

In particolare Camefort descrive, come già ho detto, l'apice vegetativo dei macrocladi di *P. silvestris* L., mettendone in evidenza le tre caratteristiche zone sopra descritte: zona apicale, anello iniziale, meristema midollare; l'anello iniziale consta di una zona basale organogenica e di una zona superiore istogenica, che segna il passaggio alla zona apicale e che serve

(*) Dall'Istituto Botanico dell'Università di Bari (Direttore prof.ssa Eleonora Francini Corti).

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) H. CAMEFORT, 1950. — *Structure du point végétatif de Picea excelsa*, «C. R. Acad. des Sciences», 231, 65-66, Paris.

H. CAMEFORT, 1951. — *Structure du point végétatif de Gingko biloba en période d'activité (initiation foliaire)*, «C. R. Acad. des Sciences», 233, 88-90, Paris.

H. CAMEFORT, 1954. — *Présence et localisation de l'acide ribonucléique dans le point végétatif de quelques Gymnospermes*, «C. R. Acad. des Sciences», 238, 922-294, Paris.

H. CAMEFORT, 1956 a. — *Étude de la structure du point végétatif et des variations phylotaxiques chez quelques Gymnospermes*, «Ann. des Sciences Nat., Bot., 11 s., 17, 1-185, Paris.

H. CAMEFORT, 1956 b. — *Structure de l'apex caulinaire des Gymnospermes*, «Ann. Biol.», 32, 401-416.

(2) L. PLANTEFOL, 1947. — *Hélices foliaires, point végétatif et stèle chez les Dicotyledones. La notion d'anneau initial*, «Rev. Gén. de Botanique», 54, 49-80.

ad alimentare dall'alto l'anello iniziale. Nell'apice dei brachicliadi invece, dopo la formazione delle scaglie, l'intero spessore dell'anello iniziale dà origine alle foglie aciculari, le quali ne esauriscono completamente l'attività organogenica, e si vengono quindi a trovare direttamente a contatto con la zona passiva. La formazione di nuovi abbozzi fogliari diviene perciò impossibile.

Inoltre Camefort, usando la colorazione con verde di metile-pironina secondo Unna-Pappenheim, seguita dalla prova alla ribonucleasi di Brachet, ha veduto, negli apici di *Picea excelsa*, *Taxus baccata* e *Cupressus macrocarpa*, che la massima carica di RNA si riscontra nelle cellule dell'anello iniziale: queste cellule mostrano dunque una proteogenesi intensa, in rapporto alla loro intensa proliferazione.

Usando la stessa tecnica, colorazione col verde di metile-pironina e prova alla ribonucleasi, sull'apice di macroclado di *Pinus pinea*, ho ottenuto gli stessi risultati di Camefort (fig. 1 a; fig. 2 a). Sembra anche a me evidente che la interpretazione più logica della struttura di questi apici sia quella proposta dalla teoria dell'anello iniziale di Plantefol, in confronto alle altre teorie che non tengono nel dovuto conto la zona praticamente inerte che si trova nel punto culminante dell'apice di accrescimento.

In seguito a questa considerazione, ho intrapreso la ricerca, di cui riferisco in questa Nota, intesa a vedere il comportamento degli apici destinati a differenziare le pine maschili, e precisamente se in essi era possibile riscontrare, sia pure per un periodo limitato, strutture riportabili alla zona apicale all'anello iniziale ed al meristema midollare; e, nel caso positivo, in quale maniera si passava successivamente all'accrescimento definito, caratteristico delle pine.

Per avere stadi precedenti alla formazione dei primi abbozzi delle scaglie pollinifere, ho incominciato nell'ottobre 1957 le osservazioni sullo sviluppo degli apici delle pine maschili in seno alla gemma apicale dei rami maschili⁽³⁾. All'inizio i piccoli coni risultano costituiti da un addensamento di cellule indifferenziate a forte carattere meristematico. I preparati trattati col verde di metile-pironina presentano queste cellule tutte con citoplasma intensamente colorato in rosso, a causa di un'elevata concentrazione di RNA, e con nucleo grande, rigonfio, colorato in azzurro violaceo per la contemporanea presenza di RNA e di DNA. Non vi si notano differenze di colorabilità e quindi non si è ancora effettuata la distinzione delle zone di diverso valore meristematico. Soltanto alla base dei fianchi del piccolo apice si vedono in sezione, per ogni lato, 6-8 cellule più strettamente ravvicinate tali che il loro contorno presenta delle angolosità a causa dell'immediato contatto delle cellule vicine. Cellule dello stesso tipo, ma più numerose, si trovano pure alla base dei fianchi dell'apice vegetativo dei macrocladi quando

(3) Cfr. E. FRANCINI, 1958. - *Ecologia comparata di Pinus halepensis Mill., Pinus pinaster Sol. e Pinus pinea L. sulla base del comportamento del gametofito femminile*, « Annali dell'Accademia Italiana di Scienze Forestali », 7, 107-172.

è in riposo, e sarebbero le cellule che presiedono all'organizzazione dell'anello iniziale. Ma il primo aumento in volume del piccolo cono maschile sembra effettuarsi senza che questa configurazione si manifesti chiaramente. Probabilmente l'aumento di mole non è da attribuirsi al fatto che l'apice abbia ormai intrapreso il suo ciclo di sviluppo, ma si dovrebbe ancora trattare di una fase preparatoria, durante la quale le poche cellule alla base dei fianchi velocemente si moltiplicano per organizzare le caratteristiche zone meristematiche.

Verso la fine del mese di ottobre il piccolo apice mostra già un anello iniziale di spessore considerevole in rapporto al volume totale. Il meristema midollare è rappresentato da poche file assili di cellule alquanto discontinue, mentre di più incerta determinazione risulta la regione apicale a causa del modesto numero di cellule a debole carattere meristematico che la compongono (fig. 1 *b*; fig. 2 *b*; fig. 7). In seno alla regione dei fianchi si scatterà l'attività moltiplicativa che condurrà alla formazione di tutte le squame pollinifere, mentre l'attività del meristema midollare parteciperà all'accrescimento completo di tutta la pina. Il numero delle cellule in divisione riscontrato nei fianchi è sempre superiore a quello riscontrato nella regione midollare.

Nella prima quindicina di novembre si ha un notevole accrescimento in volume dell'apice; la zona midollare si fa assai più estesa, mentre presso a poco rimane invariato lo spessore del meristema dei fianchi. È evidente invece che esso si adegua allo accrescimento della pinetta aumentando in altezza. È inoltre in aumento il numero delle cellule della regione apicale (fig. 3).

Nella seconda quindicina di novembre si è finalmente completata la distribuzione delle diverse zone meristematiche nell'interno dell'apice (fig. 4; fig. 8). È questo l'unico momento in cui è chiaramente visibile l'anello iniziale, perché la parte più alta dell'abbozzo è ormai tutta occupata da cellule con citoplasma vacuolizzato, che si colorano debolmente per la modesta quantità di acidi nucleici in esse contenuti. Questa zona rappresenta perciò la regione meno meristematica di tutto l'apice, e la sua principale funzione sembra essere quella di mantenere con la sua presenza l'ordinamento della zona attiva. Infatti non ho mai trovato cellule in divisione situate là dove molti Autori localizzano le iniziali apicali. Tuttavia le cellule della regione apicale gradatamente si continuano e si confondono con quelle del meristema midollare, dove invece non è infrequente trovare cellule in divisione.

Nel novembre ha pure inizio la formazione delle squame che procedono sull'abbozzo dal basso verso l'alto. Ogni squama si presenta dapprima come un gruppo di cellule sporgente alla base dell'apice, gruppo che, accrescendosi, assorbe quasi tutto lo spessore dell'anello iniziale corrispondente a quel punto. La moltiplicazione è quivi attivissima e agli ultimi del mese si vede comparire la prima squama da ogni lato, sulla sezione del preparato. L'attività procede quindi nella formazione delle squame successive, mentre

TAV. III.

All'ingrandimento di 450 diametri è riprodotta la zona apicale della pina maschile, per mettere in evidenza la scomparsa delle cellule apicali.

Fig. 7. - 24 ottobre 1957. Le cellule apicali sono rotondeggianti e poco cromofile, le cellule midollari hanno citoplasma reticolato e nucleo piuttosto piccolo, le cellule dell'anello iniziale sono fortemente cromofile, dense di citoplasma, ed hanno grande nucleo.

Fig. 8. - 21 novembre 1957. Le cellule apicali, scolorate, si continuano e quasi si confondono con le cellule midollari.

Fig. 9. - 8 gennaio 1958. Le cellule apicali sono quasi scomparse, strette da vicino dalle cellule dell'anello iniziale, che si richiudono a mantello sopra l'apice.

Fig. 10. - 10 gennaio 1958. Le cellule apicali sono completamente scomparse e l'apice è avvolto da uno spesso mantello meristematico.

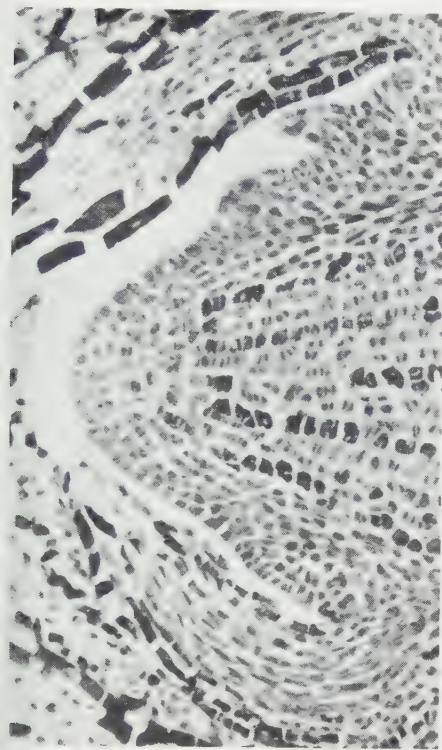


Fig. 2 a.

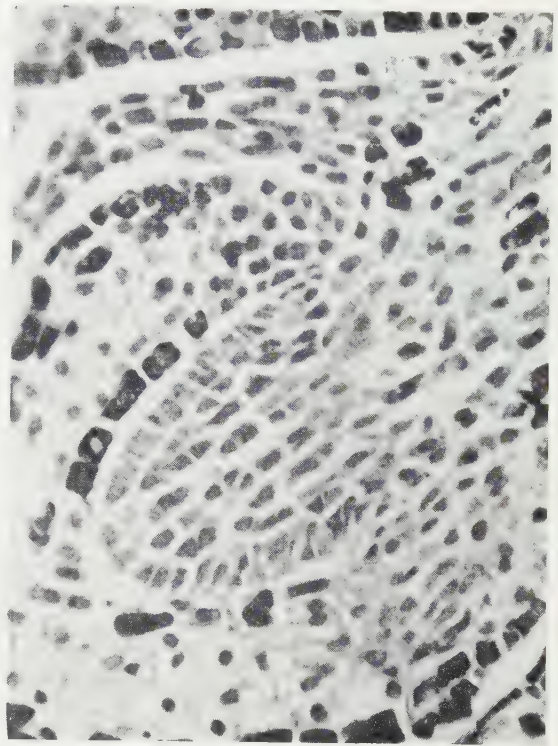


Fig. 2 b.

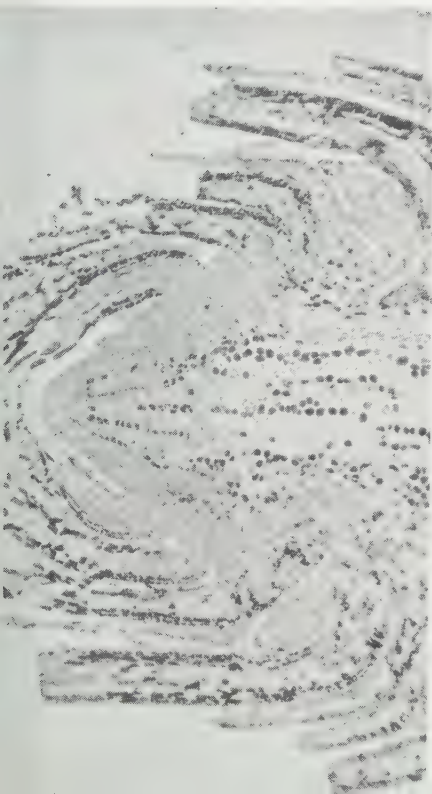


Fig. 1 a.

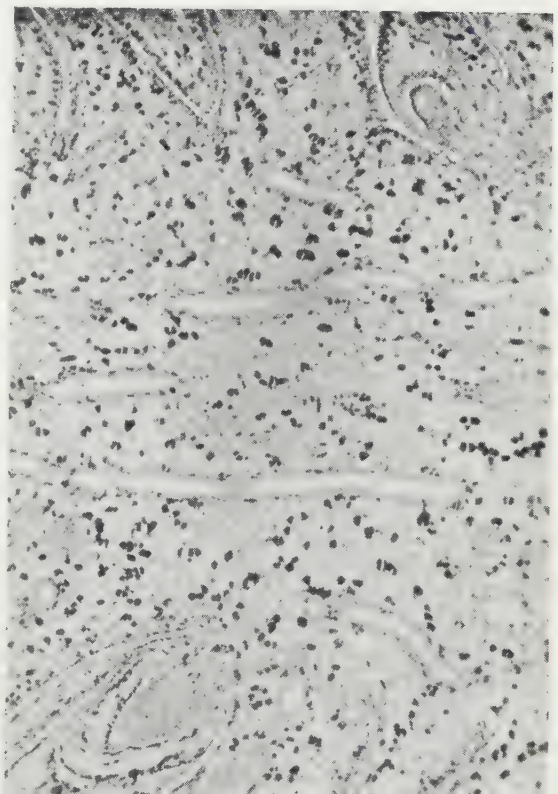


Fig. 1 b.

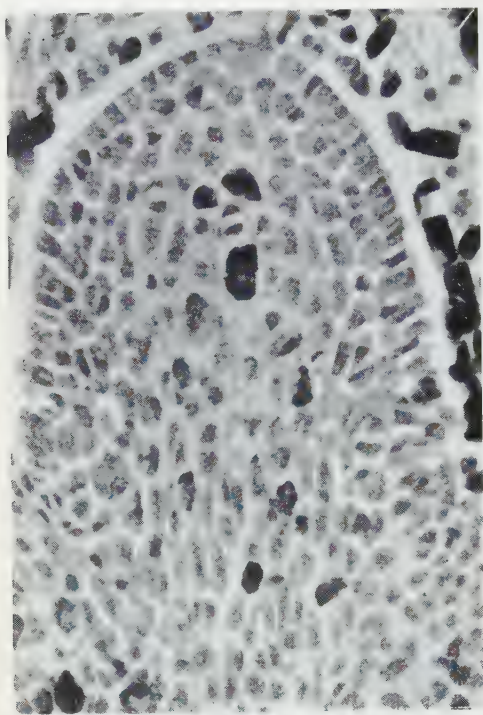


Fig. 3.

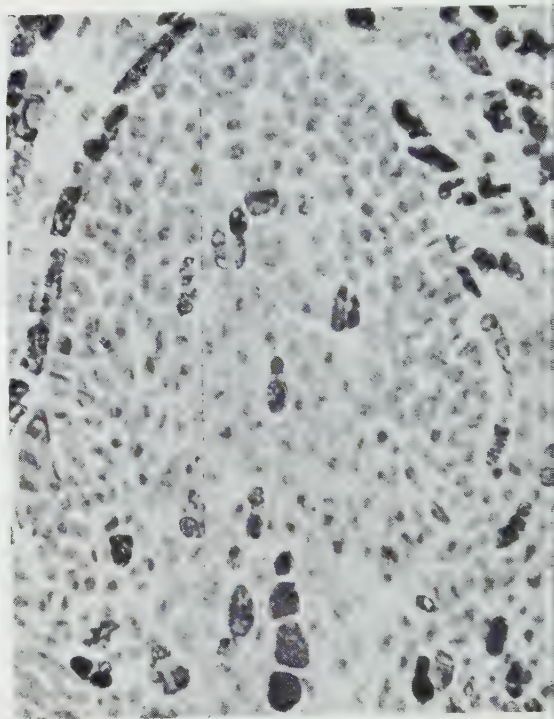


Fig. 4.



Fig. 5.

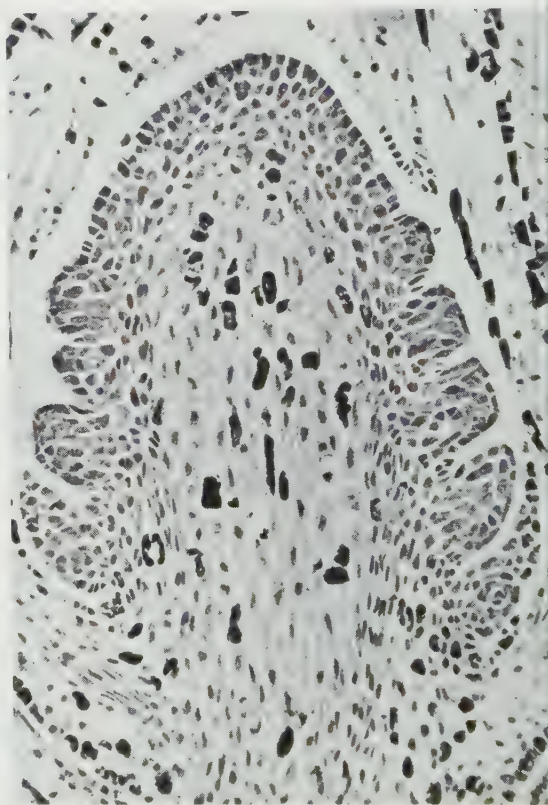


Fig. 6.



Fig. 7.

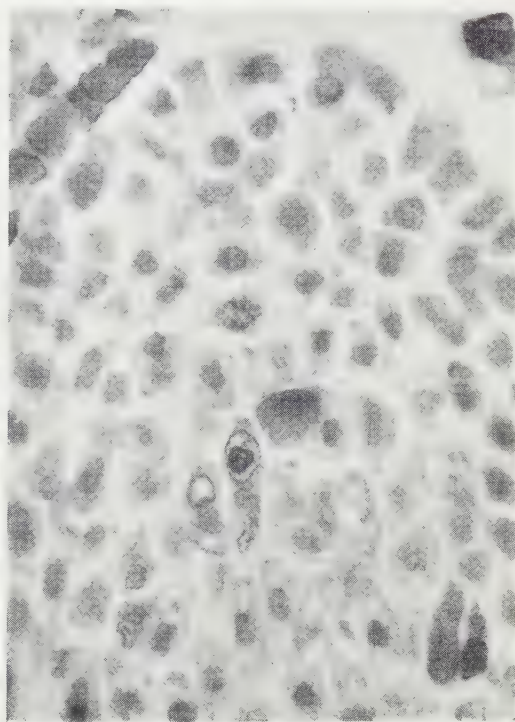


Fig. 8.

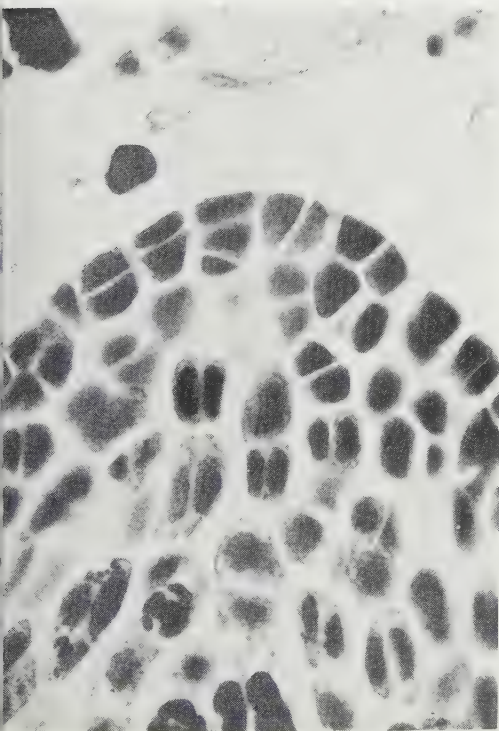


Fig. 9.

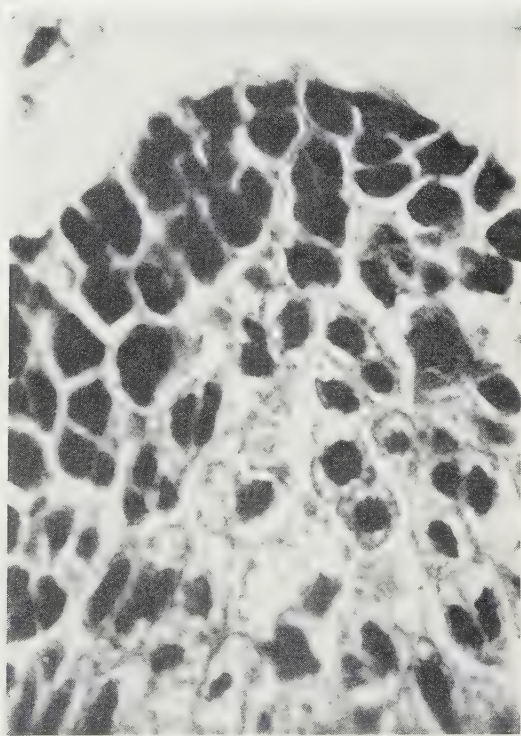


Fig. 10.

Fisiologia. — *Le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio* (*). Nota di GIAN CARLO AGNOLI ed EDELWEISS COTTI, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

La distribuzione delle correnti di azione cardiache nei conduttori di volume è stata studiata in tempi non più recenti da Craib⁽¹⁾, mediante strisce di miocardio ventricolare di Testuggine, e in seguito da Wilson, Macleod e Barker⁽²⁾ con particolare riferimento al cuore *in toto* di Mammifero. Col passaggio dell'eccitamento si stabilisce nella fibrocellula cardiaca una differenza di potenziale tra le aree attive di membrana e quelle adiacenti; si genera in tal modo un flusso di corrente dalle regioni inattive (*sources* di flusso) a quelle attive (*sinks*). Quando la fibra è posta in un *medium* conduttore, le correnti medesime diffondono e costituiscono un campo elettrico, la cui forma dipende dall'esatta disposizione spaziale delle *sources* e *sinks* di flusso di corrente. Tale disposizione può essere, secondo Schaefer e Trautwein⁽³⁾, raffigurata da un doppio dipolo viaggiante lungo la fibra, coi poli negativi affrontati: uno dei due vettori rappresenta allora il processo della depolarizzazione, l'altro quello della ripolarizzazione.

Con le presenti ricerche ci siamo proposti di analizzare le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio, derivando l'attività elettrica dalla parete ventricolare sinistra, a vari livelli di profondità, per mezzo di un supporto polipolare. Gli esperimenti sono stati eseguiti sul cuore isolato e perfuso, mediante l'apparecchio di Spadolini⁽⁴⁾, con liquido di Locke ossigenato e mantenuto a 35° C. Come supporto ai fili terminali impiegati nella derivazione dei fenomeni elettrici, abbiamo usato un ago da iniezione del calibro di 0,9 mm. Tale ago, a partire dalla punta, presenta 10 fori di diametro pari a 0,2 mm e distanti 0,5 mm l'uno dall'altro: in numero di 3 per ciascun foro si trovano inseriti fili di platino del diametro di 25 μ . La resistenza ohmica dei singoli terminali varia da 25.000 a 35.000 Ω . Il peso del supporto polipolare, a costruzione ultimata, varia da 120 a 150 mg. I fenomeni elettrici sono stati derivati sia col procedimento monopolare, registrando la differenza di potenziale tra uno dei terminali di ciascun foro dell'ago e un elettrodo indifferente posto su un lembo necrotizzato dell'arteria polmonare, sia col procedimento dipolare. Abbiamo adoperato un oscillo-

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, negli Istituti di Fisiologia umana e di Clinica medica generale dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) W. H. CRAIB, «Heart», XIV, 71 (1927).

(2) F. N. WILSON, A. G. MACLEOD a. P. S. BARKER, «J. gen. Physiol.», XVI, 423 (1933).

(3) H. SCHAEFER u. W. TRAUTWEIN, «Pflüger's Arch.», CCLI, 417 (1949).

(4) I. SPADOLINI, «Arch. Fisiol.», XIV, 243 (1916).

grafo a raggi catodici Du Mont (322 A) a due pennelli, connesso con due preamplificatori Grass (P4) a quattro stadi a resistenza-capacità; la registrazione veniva effettuata con un fotochimografo Grass (C4D).

Subito dopo l'infissione dell'ago polipolare, gli effetti della lesione provocata nelle lamine cardiache si palesano, negli elettrogrammi registrati per derivazione monopolare, sotto forma di ampie onde positive interrotte da deflessioni negative di minore voltaggio: nel tempo di 4-6 min queste ultime si fanno più ampie e presentano un fronte d'onda di pendenza progressivamente crescente; inoltre diminuisce il voltaggio delle onde positive e scompaiono le anomalie della ripolarizzazione (modificazioni di posizione del tratto ST rispetto alla linea isoelettrica) che si erano venute palesando col ristabilimento della conduzione locale dell'eccitamento. Quando gli effetti della lesione sono completamente regrediti, col procedimento monopolare si derivano variazioni di potenziale i cui caratteri permangono costanti per 1-2 ore. L'elettrogramma intramurale è, in tali condizioni, contraddistinto da una deflessione negativa principale: la presenza di oscillazioni secondarie che hanno ampiezza minore di detta onda, la variazione dei loro parametri e quella della pendenza dell'onda principale⁽⁵⁾ permettono di riconoscere le modificazioni che l'elettrogramma viene presentando in relazione alla profondità della sede esplorata, e inoltre consentono di differenziare i tracciati ottenuti per mezzo di derivazioni intramurali da quelli registrati dalla cavità ventricolare ovvero dalla superficie epicardica.

Quando l'elettrodo critico è nella cavità ventricolare si registra un'oscillazione di potenziale monofasica, di segno negativo [potenziale cavitario: cfr. Scher e Young⁽⁶⁾, Durrer e van der Tweel⁽⁷⁾]. Il fronte di quest'onda, il cui inizio spesso coincide con quello dei primi fenomeni elettrici che si derivano dal miocardio ventricolare, presenta una pendenza uniforme in tutto il suo decorso (100-200 $\mu\text{V}/\text{msec}$).

Gli elettrogrammi derivati dalle lamine immediatamente sottoendocardiche, comprese cioè tra la superficie endocardica e un livello di profondità di circa 0,5 mm dalla superficie medesima, presentano una deflessione negativa di ampiezza pari a 2 mV (media), seguita da un'onda positiva assai meno ampia. Il fronte dell'onda negativa palesa tre segmenti di pendenza progressivamente crescente (fig. 1, derivazione 1); l'inizio delle due onde e dei singoli tratti della prima è simultaneo negli elettrogrammi registrati dai territori compresi entro i limiti indicati.

Nei tracciati ottenuti dai territori via via più profondi dei precedenti, rispetto alla superficie endocardica, si osserva che l'attività elettrica derivata col procedimento monopolare si modifica gradualmente; a tale riguardo

(5) Per pendenza dell'onda intendiamo, per brevità, la pendenza riferita a quel tratto di curva che rappresenta il passaggio dalla minima alla massima differenza di potenziale tale tratto rappresentando il fronte d'onda.

(6) A. M. SCHER e A. C. YOUNG, «Ann. New York Acad. Sci.», LXV, 768 (1957).

(7) D. DURRER e H. VAN DER TWEEL, «Ann. New York Acad. Sci.», LXV, 779 (1957).

mette conto di rilevare il particolare significato delle variazioni che palesano i parametri del secondo e terzo tratto del fronte dell'onda negativa, nelle derivazioni successive. E precisamente: *a)* la tangente trigonometrica dell'angolo che la retta isopotenziale passante per il punto di origine del secondo tratto del fronte forma con la tangente geometrica in tale punto alla curva, aumenta progressivamente e passa da valori negativi a positivi; *b)* il terzo tratto s'inizia sempre più tardivamente e a un livello di depolarizzazione



Fig. 1. — Attività elettrica derivata dai due terzi interni della parete ventricolare.

Introduzione del supporto polipolare per la faccia anteriore del ventricolo sinistro in prossimità del setto. Elettrogrammi ottenuti per derivazione monopolare. Ciascun terminale dista dal contiguo 0,5 mm. Si notino: in 1 la variazione difasica di potenziale, con fronte dell'onda negativa costituito da tre tratti di pendenza progressivamente crescente; nelle derivazioni successive, le modificazioni gradualì del tracciato e, in particolare, in 4 l'aspetto trifasico dell'elettrogramma, in 5 quello tetrafasico. La calibrazione indicata in 5 vale anche per l'elettrogramma 2; quella indicata in 4 vale anche per l'1 e il 3.

progressivamente minore; inoltre presenta un aumento del voltaggio massimo, della durata e della pendenza. Per effetto di tali fenomeni, quando il punto di origine del terzo tratto ha raggiunto la linea di potenziale zero, il tracciato risulta costituito dalla successione di tre onde, delle quali la 1^a e la 2^a sono negative e la 3^a è positiva (fig. 1, derivazione 4): tale aspetto si riscontra in genere negli elettrogrammi derivati da territori appartenenti alla parte più interna del terzo medio della parete ventricolare, assai meno di frequente nei tracciati registrati dalla parte più esterna del terzo interno della parete medesima.

Dai rimanenti territori della parete ventricolare, situati precisamente nel terzo esterno e nella parte più esterna del terzo medio ovvero, più di rado, nei due terzi esterni, si registrano tracciati contraddistinti dalla presenza di quattro deflessioni di segno alternativamente opposto (fig. 1, derivazione 5), delle quali la 1^a è negativa e la 3^a è la più ampia (onda principale); le oscillazioni si susseguono senza la interposizione di fasi isoelettriche. Circa alle variazioni dei parametri di tali onde, secondo la profondità della sede esplorata, ne verrà data una compiuta descrizione in una successiva Nota.

Quando il terminale di derivazione corrisponde alla superficie epicardica della parete antero-laterale del ventricolo sinistro, si deriva una variazione di potenziale trifasica, positiva-negativa-positiva. L'inizio del fenomeno è spesso simultaneo con l'inizio della 2^a onda (positiva) dell'elettrogramma tetrafasico descritto in precedenza. Le pendenze delle prime due deflessioni dell'elettrogramma epicardico sono inferiori a quelle massime osservate per la 2^a e 3^a onda del tracciato tetrafasico: un'osservazione analogica, circa alla minore pendenza delle variazioni di potenziale registrate dall'epicardio rispetto a quelle che si derivano entro lo spessore degli strati sottoepicardici, è stata fatta da Durrer, van der Tweel e Blickman ⁽⁸⁾ nel ventricolo sinistro del cuore di Cane.

Per indagare nell'elettrogramma monopolare la manifestazione oscillografica dell'inizio della depolarizzazione locale, è necessario valersi dei risultati ottenuti simultaneamente col procedimento monopolare e dipolare. I caratteri dell'elettrogramma dipolare verranno descritti dettagliatamente in altra Nota: qui dobbiamo innanzi tutto richiamare l'attenzione sul fatto che il procedimento di derivazione dipolare consente, a differenza di quello monopolare, una più fedele informazione del decorso temporale dell'eccitamento nei territori esplorati, in quanto che mediante coppie di elettrodi con distanza interpolare non superiore a 1 mm i fenomeni elettrici di origine locale sono derivati con notevole predominanza su quelli trasmessi [Clement ⁽⁹⁾, Schaefer ⁽¹⁰⁾, Durrer e van der Tweel ⁽⁷⁾]. In secondo luogo rammentiamo che il tempo d'inizio della depolarizzazione locale è esattamente definibile nel tracciato dipolare: se si rappresenta l'onda di depolarizzazione in modo vettoriale come un dipolo viaggiante lungo la fibra, risulta che tra i terminali di una coppia di derivazione posti a contatto della fibra medesima, si stabilisce la massima differenza di potenziale quando il centro del vettore-dipolo raggiunge il punto medio della distanza interelettroditica [Schaefer e Trautwein ⁽³⁾]. Dei risultati da noi ottenuti mediante la derivazione dipolare, riferiamo quelli che sul fondamento delle considerazioni ora esposte possono utilizzarsi per la interpretazione del tracciato monopolare.

(8) D. DURRER, L. H. VAN DER TWEEL a. J. R. BLICKMAN, «Amer. Heart J.», XLVIII, 13 (1954).

(9) C. CLEMENT, «Z. Biol.», LVIII, 110 (1912).

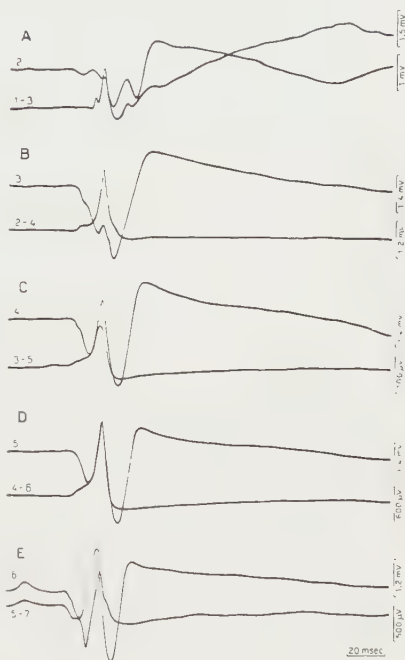
(10) H. SCHAEFER, «Ann. New York Acad. Sci.», LXV, 743 (1957).

Facciamo noto che col procedimento dipolare si registra generalmente una variazione monofasica di potenziale, la quale è detta [Durrer e van der Tweel ⁽⁷⁾] complesso dipolare per la sua durata e per la mancanza di uniformità della pendenza dei suoi tratti costitutivi.

Si effettuava la derivazione monopolare simultaneamente alla dipolare: questa era attuata mediante l'uso di terminali distanti 0,5 mm da quello utilizzato nella derivazione monopolare, a fine di stabilire l'origine locale ovvero trasmessa delle variazioni di potenziale registrate col procedimento

Fig. 2. — Derivazione dell'attività elettrica dai due terzi interni della parete ventricolare.

Introduzione del supporto polipolare per la faccia antero-laterale del ventricolo sinistro. La derivazione dipolare, da territori distanti tra loro 1 mm, è stata effettuata simultaneamente a quella monopolare col terminale intermedio a quelli impiegati nella derivazione dipolare. Nell'elettrogramma dipolare una deflessione verso l'alto corrisponde a una variazione negativa di potenziale del terminale più vicino all'endocardio. Si noti la coincidenza della sommità del complesso dipolare: in A, B, C con l'inizio del terzo tratto del fronte dell'onda negativa derivata col procedimento monopolare; in D, E con l'inizio della 3^a onda dell'elettrogramma monopolare tetrafasico.



monopolare, (fig. 2). Applicando ai territori appartenenti al terzo esterno e alla parte più esterna del terzo medio della parete ventricolare tale procedimento di derivazione simultanea, si osserva che la variazione negativa di potenziale registrata come 1^a onda del tracciato monopolare, non si palesa come un'apprezzabile oscillazione nell'elettrogramma dipolare: conforme a questa osservazione, abbiamo interpretato l'onda medesima come trasmessa direttamente alla sede direttamente esplorata ⁽¹¹⁾. L'inizio della 3^a deflessione dell'elettrogramma monopolare coincide con la sommità del complesso dipolare e segnala quindi l'arrivo dell'eccitamento in corrispondenza dell'elettrodo critico (fig. 2, D, E); la deflessione medesima assume allora il significato di « deflessione intrinseca » secondo Lewis ⁽¹²⁾ che con tale deno-

(11) Tale interpretazione si fonda inoltre su considerazioni che esporremo nella Nota successiva.

(12) T. LEWIS, *The mechanism and graphic registration of the heart beat*. London, Shaw and Sons, p. 225 (1925).

minazione ha inteso indicare la variazione negativa di potenziale dovuta all'eccitamento delle fibre direttamente esplorate. Nei territori posti lungo la direzione di allineamento dei terminali e appartenenti al terzo esterno o alla parte più esterna del terzo medio della parete ventricolare si nota un progressivo ritardo dell'inizio della 3^a deflessione; il che consente di conoscere il senso di propagazione dell'eccitamento. Anche nei rimanenti territori intramurali è possibile stabilire il senso di propagazione del processo medesimo, l'arrivo locale dell'impulso essendo infatti indicato: *a*) dall'inizio del terzo tratto del fronte dell'onda negativa nei tracciati ottenuti col procedimento monopolare dal terzo interno della parete ventricolare (fig. 2, A, B, C); *b*) dall'inizio della 2^a onda (negativa) dell'elettrogramma trifasico che si registra col procedimento medesimo dalla parte più interna del terzo medio.

I risultati ora esposti ci consentono d'interpretare l'aspetto degli elettrogrammi monopolari sul fondamento dei principi che regolano il flusso delle correnti nei conduttori di volume. Innanzi tutto giova ricordare che nelle nostre condizioni sperimentali ciascuno dei terminali deriva da campi elettrici generati per l'attivazione delle singole fibre della compagine ventricolare: l'ampiezza della variazione di potenziale che si registra manifesta necessariamente gli effetti di sommazione ovvero di mascheramento reciproci [Schaefer ⁽¹⁰⁾]; per altro, poiché l'ampiezza medesima varia con la densità della corrente di membrana [cfr. Lloyd ⁽¹³⁾], è lecito pensare che la variazione di potenziale registrata sia dovuta in prevalenza al flusso delle correnti di azione nelle fibre prossime all'elettrodo critico. Prescindendo dalla 1^a deflessione fisicamente trasmessa, l'elettrogramma registrato da sedi appartenenti al terzo esterno o alla parte più esterna del terzo medio della parete ventricolare dimostra che il territorio esplorato diviene, con l'avvicinarsi dell'eccitamento, dapprima *source* (2^a deflessione) e poi *sink* (3^a deflessione) di flusso di corrente, durante la depolarizzazione locale, in modo analogo a quanto avviene nel nervo [Lorente de Nó ⁽¹⁴⁾]. Nel tracciato ottenuto dai territori appartenenti al terzo interno o alla parte più interna del terzo medio difetto la 2^a onda (positiva); il che potrebbe spiegarsi in conformità a quanto è stato ammesso in via d'ipotesi da Schaefer ⁽¹⁰⁾ e da Durrer e van der Tweel ⁽⁷⁾ circa ai rapporti fra disposizione delle fibre conducenti e l'occorrenza di fenomeni di mascheramento reciproco. Infatti è noto che negli strati sottoendocardici le fibre nodali costituiscono una rete anastomotica a maglie assai fitte, la cui compattezza diminuisce negli strati successivi [Robb, Kaylor e Turman ⁽¹⁵⁾, Robb ⁽¹⁶⁾]: è verosimile che il fronte d'onda nell'approssimarsi ai primi terminali, sia mascherato da variazioni di potenziale di segno opposto, che entro il territorio di derivazione si generano i

(13) D. P. C. LLOYD, in J. F. FULTON, *A textbook of physiology*. Philadelphia a. London Saunders Co., p. 61 (1956).

(14) R. LORENTE DE NÓ, «Stud. Rockefeller Inst. med. Res.», CXXXII, 384 (1947).

(15) J. S. ROBB, C. T. KAYLOR a. W. G. TURMAN, «Amer. J. Med.», V, 324 (1948).

(16) J. S. ROBB, «Ann. New York Acad. Sci.», LXV, 819 (1957).

fibre in cui l'impulso sta oltrepassando i terminali medesimi. Col rarefarsi della rete anastomotica di Purkinje, nei territori posti a maggiore profondità rispetto all'endocardio, i fenomeni di mascheramento presumibilmente si fanno meno importanti.

Si è detto che con l'arrivo locale dell'eccitamento il territorio esplorato diviene *sink* di flusso di corrente. Per altro la fibra cardiaca si ripolarizza tardivamente rispetto a quanto si osserva nella fibra nervea, quella permanendo in eccitamento più a lungo e a uno stesso livello di polarizzazione in tutta la sua lunghezza [Schaefer e Trautwein ⁽³⁾]: ciò spiega come lo stato di *sink* nel territorio esplorato si mantenga anche durante la depolarizzazione dei territori raggiunti più tardi dall'onda di eccitamento. Durante la regressione dell'eccitamento si registra una deflessione positiva: dell'incoerenza di tale onda diremo, tra l'altro, in una successiva Nota.

Fisiologia. — *Organizzazione somatotopica delle risposte estensorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato* (*)

Nota di OTTAVIO POMPEIANO, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Le risposte estensorie degli arti alla stimolazione elettrica della corteccia intermedia del *lobus anterior* [Stella ⁽¹⁾, Moruzzi ⁽²⁾, Hampson, Harrison e Woolsey ⁽³⁾, Sprague e Chambers ⁽⁴⁾, Chambers e Sprague ⁽⁵⁾, Granit e Phillips ⁽⁶⁾] originano dalla striscia laterale del suddetto territorio corticale e vengono trasmesse ai centri tonogeni del tronco dell'encefalo dalla parte rostro-laterale del nucleo interposito [Pompeiano ⁽⁷⁾]. Poiché dalle ricerche di Hampson *et alii* ⁽³⁾ risulta che le risposte estensorie alla stimolazione elettrica corticale della parte intermedia del *lobus anterior* presentano una organizzazione somatotopica, era logico domandarsi se anche le risposte posturali alla stimolazione elettrica della parte rostro-laterale del nucleo interposito presentino un certo grado di localizzazione. Le presenti indagini provano che le risposte estensorie degli arti ipsilaterali, ottenute stimolando detta regione del nucleo interposito, sono organizzate in maniera somatotopica, e inoltre che il quadro di localizzazione di tali risposte estensorie corrisponde a quello delle risposte flessorie ottenute stimolando la parte rostro-mediale dello stesso nucleo [Pompeiano ⁽⁸⁾].

Gli esperimenti sono stati condotti su 16 Gatti decerebrati, in anestesia eterica, a livello precollicolare. Tre animali sono stati decerebrati 4-17 giorni dopo distruzione elettrolitica, bilaterale e totale del nucleo del tetto. La stimolazione del nucleo interposito veniva eseguita mediante elettrodi bipolari concentrici orientati stereotassicamente. Venivano usati impulsi rettangolari (300/sec, 1 msec) forniti da uno stimolatore elettronico Grass mod. S4B. Le modificazioni del quadro posturale nelle varie fasi dell'esperimento erano rilevate generalmente mediante l'osservazione diretta ovvero l'apprezzamento manuale della resistenza degli arti ai moti passivi; venivano anche effettuate registrazioni elettromiografiche di controllo, a fine di accertare

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) G. STELLA, «Atti Soc. med.-chir. Padova», XXIII, 22 (1944).

(2) G. MORUZZI, «Rass. Biol. um.», II, 100 (1947).

(3) J. L. HAMPSON, C. R. HARRISON a. C. N. WOOLSEY, «Res. Publ. Ass. nerv. ment. Dis.», XXX, 299 (1952).

(4) J. M. SPRAGUE a. W. W. CHAMBERS, «Amer. J. Physiol.», CLXXVI, 52 (1954).

(5) W. W. CHAMBERS a. J. M. SPRAGUE, «J. comp. Neurol.», CIII, 105 (1955).

(6) R. GRANIT a. C. G. PHILLIPS, «J. Physiol.», CXXXV, 73 (1957).

(7) O. POMPEIANO, «Arch. Sci. biol.», XLI, 513 (1957).

(8) O. POMPEIANO, «Arch. Sci. biol.», XLIII, 163 (1959).

la localizzazione delle risposte estensorie alle stimolazioni cerebellari. Al termine di ciascun esperimento le regioni nucleari stimulate erano poi distrutte con metodo elettrolitico e la localizzazione anatomica delle lesioni veniva controllata su sezioni istologiche seriate, colorate alternativamente coi metodi di Nissl e di Weil.

1° La stimolazione stereotassica liminale (0,15–0,30 V) di punti localizzati nella parte rostro-laterale del nucleo interposito produce aumento del tono estensorio e lieve abduzione dell'arto posteriore ipsilaterale; alla fine dello stimolo si ha il ritorno del tono alla norma ovvero, per stimoli di voltaggio più elevato (0,25–0,50 V), la comparsa di fenomeni di rimbalzo (principalmente flessione e adduzione dell'arto medesimo). A carico degli arti anteriori, come anche dell'arto posteriore contralaterale, non si osserva alcuna modificazione del tono posturale, durante e dopo la stimolazione. Soltanto per stimoli di voltaggio ancora più elevato (0,50–1,0 V; media 0,75 V) si osserva una diffusione della risposta all'arto anteriore ipsilaterale: in tal caso l'aumento della rigidità estensoria, seguito dal rimbalzo flessorio, è assai più rimarchevole nell'arto posteriore che nell'arto anteriore ipsilaterale. In corrispondenza degli arti del lato opposto si osserva il più delle volte aumento del tono dei muscoli estensori, raramente diminuzione.

La stimolazione liminale (0,15–0,30 V) di punti diversi da quelli precedentemente descritti, ma pur sempre localizzati nella parte rostro-laterale del nucleo interposito, produce aumento del tono estensorio e lieve abduzione dell'arto anteriore ipsilaterale, che per stimoli appena sopraliminali (0,25–0,50 V) sono talora seguiti da un rimbalzo flessorio; questi effetti localizzati non si accompagnano ad alcuna risposta degli altri arti. Aumentando ulteriormente il voltaggio dello stimolo (0,40–1 V) si osserva una diffusione della risposta all'arto posteriore ipsilaterale; in ogni caso le risposte estensorie e i fenomeni di *rebound* sono più accentuati nell'arto anteriore. Negli arti contralaterali si osserva il più delle volte un aumento del tono dei muscoli estensori, raramente una inibizione.

La stimolazione liminale di altri punti della parte rostro-laterale del nucleo interposito produce aumento del tono estensorio dei due arti ipsilaterali, risultando efficaci stimoli (0,15–0,30 V) che in altri punti dello stesso preparato provocano risposte localizzate all'arto anteriore ovvero a quello posteriore ipsilaterale.

2° Per quanto riguarda la localizzazione anatomica delle risposte, risulta che l'aumento elettivo del tono estensorio, localizzato all'arto posteriore ipsilaterale, si ottiene stimolando con stimoli liminali l'estrema regione rostrale della parte rostro-laterale del nucleo interposito o la sostanza bianca situata immediatamente al di sopra e rostralmente ad essa. Al contrario, l'estensione localizzata all'arto anteriore ipsilaterale si ottiene stimolando elettivamente la regione più caudale della parte rostro-laterale dello stesso nucleo ovvero la sostanza bianca immediatamente dorsale rispetto alla medesima. Tra queste due regioni, localizzate nella parte rostro-laterale del nucleo interposito, esistono infine punti la cui stimolazione produce un au-

mento del tono estensorio di entrambi gli arti ipsilaterali, anche per stimoli soglia.

3° Gli effetti di stimolazione liminale, descritti nei paragrafi precedenti, originano nei punti stimolati e non dipendono da diffusione fisica di corrente a strutture diverse da quelle istologicamente controllate, perché: *a*) l'intensità dello stimolo è assai bassa; *b*) la localizzazione delle risposte estensorie nel solo arto posteriore ovvero nel solo arto anteriore ipsilaterale, risposte ottenute stimolando con un dato voltaggio la parte rostro-laterale del nucleo interposito, dipende dalla posizione rispettivamente rostrale o caudale della punta dell'elettrodo; *c*) negli stessi preparati la stimolazione, con stimoli dello stesso voltaggio (0,15-0,30 V), di punti più mediali della suddetta regione dell'interposito produce un'inversione della risposta posturale degli arti ipsilaterali, contraddistinta principalmente da flessione, quando la punta dell'elettrodo raggiunge la parte rostro-mediale del nucleo interposito [cfr. Pompeiano ^(7,8)]. D'altra parte gli effetti stessi non sono dovuti ad attivazione di fibre cerebellifughe, originate dai nuclei del tetto e passanti attraverso il nucleo interposito prima di raggiungere i centri del tronco dell'encefalo, poiché sono stati confermati in animali sottoposti a distruzione cronica, bilaterale e totale, del nucleo del tetto.

Le presenti ricerche dimostrano l'esistenza di una organizzazione somatotopica delle risposte posturali alla stimolazione della parte rostro-laterale del nucleo interposito. Tale quadro di localizzazione delle risposte estensorie del nucleo interposito coincide con quello dimostrato per le risposte flessorie, che compaiono per stimolazione elettrica della parte rostro-mediale del nucleo medesimo [Pompeiano ⁽⁸⁾]; esso è omologabile a quello dimostrato con esperimenti di stimolazione della corteccia intermedia del *lobus anterior* [Hampson, Harrison e Woolsey ⁽³⁾, McDonald ⁽⁹⁾, Pompeiano ⁽⁷⁾], nel senso che la muscolatura dell'arto posteriore è rappresentata rostralmente, mentre quella dell'arto anteriore è rappresentata posteriormente.

Questa ordinata disposizione antero-posteriore delle risposte posturali alla stimolazione di parti localizzate della corteccia intermedia del *lobus anterior* e della parte rostrale del nucleo interposito, è verosimilmente la conseguenza del quadro di organizzazione anatomica delle proiezioni corticonucleari descritto, sia pure per più ampi territori cerebellari, da Jansen e Brodal ⁽¹⁰⁾. Ulteriori ricerche, fisiologiche e anatomiche, sono tuttavia necessarie per individuare la via efferente che trasmette in maniera somatotopica le risposte aumentatrici del nucleo interposito.

(9) J. V. McDONALD, « J. Neurophysiol. », XVI, 69 (1953).

(10) J. JANSEN e A. BRODAL, « J. comp. Neurol. », LXXIII, 267 (1940).

Fisiologia. — *Elettromiografia del diaframma e pressione transdiaframmatica durante la tosse, lo sternuto ed il riso* ^(*). Nota di EMILIO AGOSTONI, GIUSEPPE SANT'AMBROGIO e HERNANDO DEL PORTILLO CARRASCO, presentata ^(**) dal Socio R. MARGARIA.

Durante sforzi espiratori di grado elevato ed espulsivi esiste un gradiente pressorio addomino toracico transdiaframmatico (Agostoni e Rahn, 1960) ⁽¹⁾. Questo gradiente è mantenuto da una contrazione diaframmatica rilevabile dai potenziali d'azione derivati da elettrodi posti in una sonda esofagea (Agostoni e coll., 1960 *a*) ⁽²⁾. È noto che la tosse consiste di un atto inspiratorio seguito da un atto espiratorio che avviene inizialmente a glottide chiusa: in questo periodo la pressione intratoracica e quella addominale aumentano notevolmente; non è tuttavia conosciuto il comportamento del diaframma durante questa manovra.

Coryllos (1937) ⁽³⁾ ha osservato radiologicamente che durante la tosse, nel momento di apertura della glottide, nei soggetti normali il diaframma si sposta cranialmente per un tratto molto limitato, mentre nei soggetti con paralisi del diaframma questo si muove cranialmente in misura molto maggiore e più velocemente. Questa osservazione fa ritenere che il diaframma si contragga durante la tosse; Coryllos emise l'ipotesi che il diaframma si contragga per limitare e regolare la trasmissione della pressione addominale al torace; un meccanismo analogo avrebbe luogo anche durante lo starnuto ed il canto.

In questa ricerca si è rilevata l'attività elettrica del diaframma contemporaneamente alle pressioni intratoracica ed addominale durante la tosse, lo sternuto, il riso ed il canto.

Per il rilievo dei potenziali d'azione del diaframma si è usato il metodo di derivazione bipolare per via esofagea precedentemente descritto (Agostoni e coll., 1960 *b*) ⁽⁴⁾. Simultaneamente si registrava anche la pressione esofagea e quella gastrica. La pressione esofagea è identificabile con la pressione intratoracica; essa veniva rilevata con la tecnica convenzionale. In questo caso però il palloncino esofageo era inserito sul tubo che portava *in situ* gli elettrodi e la sua estremità distale era legata sopra questi in modo tale da occludere il lume del catetere. All'estremo esterno il tubo terminava

(*) Dall'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) E. AGOSTONI e H. RAHN, « J. Appl. Physiol. », in corso di stampa, 1960.

(2) E. AGOSTONI, G. SANT'AMBROGIO e H. DEL PORTILLO CARRASCO, « Atti Acc. Naz. Lincei », in corso di stampa, 1960, *a*.

(3) P. N. CORYLLOS, « Amer. J. med. Sci. », 194, 523 (1937).

(4) E. AGOSTONI, G. SANT'AMBROGIO e H. DEL PORTILLO CARRASCO, « Atti Acc. Naz. Lincei », in corso di stampa, 1960, *b*.

con una duplice uscita: una a tenuta, per i fili degli elettrodi, e l'altra comunicante con un trasduttore di pressione a variazione di capacità; i segnali del trasduttore erano amplificati e registrati sulla seconda traccia dell'oscillografo. Un secondo tubo con palloncino, di dimensioni uguali al primo, veniva introdotto nello stomaco per la misurazione della pressione gastrica e connesso con un altro trasduttore di pressione. Dal valore di pressione gastrica si può calcolare con sufficiente approssimazione la pressione esistente

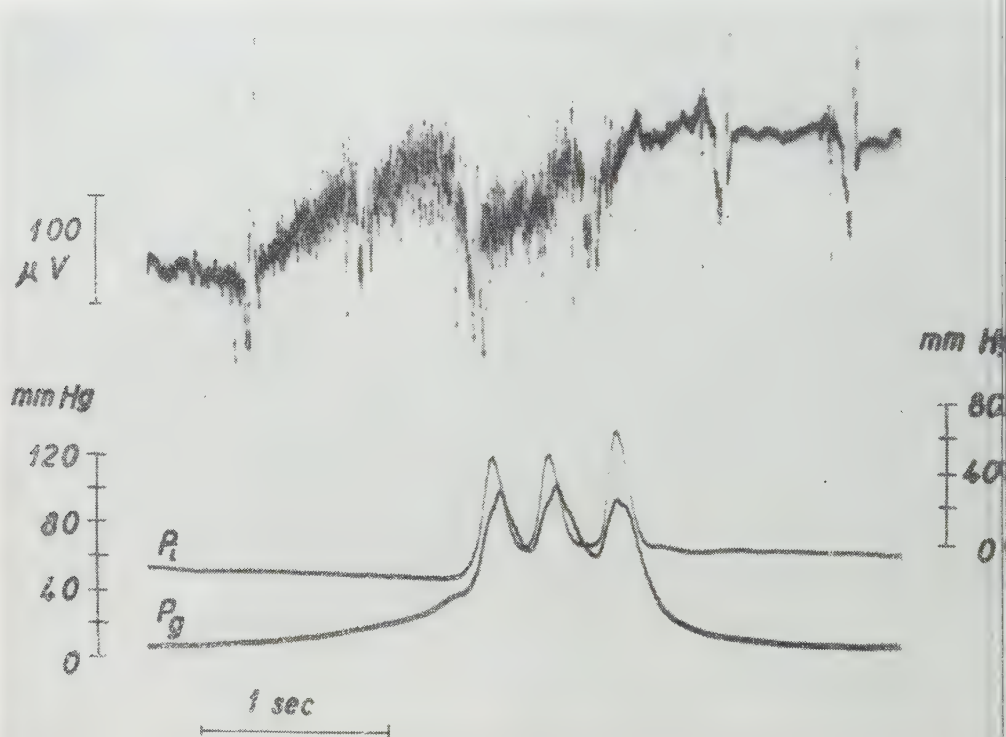


Fig. 1. - Soggetto E. A. Tosse.

Il tracciato superiore rappresenta l'attività elettrica della parte vertebrale del diaframma, il tracciato medio la pressione intratoracica (scala a destra) e il tracciato inferiore la pressione gastrica P_g (scala a sinistra).

sul lato addominale della cupola diaframmatica sottraendo 7-8 mm Hg (Agostoni e Rahn, 1960). La pressione transdiaframmatica può essere così valutata.

Sono state eseguite prove con un modello meccanico per controllare che non vi fosse sfasamento nella trasmissione della pressione nei due tubi e per assicurarsi che non vi fosse un ritardo apprezzabile nella trasmissione della pressione. Gli esperimenti sono stati eseguiti su tre membri dell'Istituto in posizione seduta.

Nella tosse in tutti i soggetti esaminati, si è riscontrata un'attività elettrica del diaframma che si accompagna ad un gradiente pressorio addomino-toracico transdiaframmatico. La fig. 1 mostra l'andamento durante la tosse

dei tre parametri studiati. Si nota la rapida inspirazione iniziale caratterizzata da una marcata attività elettrica del diaframma, una leggera diminuzione della pressione toracica e un aumento di quella gastrica. Durante la fase pressoria la pressione gastrica e quella toracica aumentano rapidamente; il gradiente addomino-toracico aumenta sensibilmente e l'attività elettrica del diaframma è notevole. All'apertura della glottide la pressione toracica diminuisce maggiormente di quella addominale, conseguentemente la pressione transdiaframmatica aumenta; l'attività elettrica è sempre marcata.

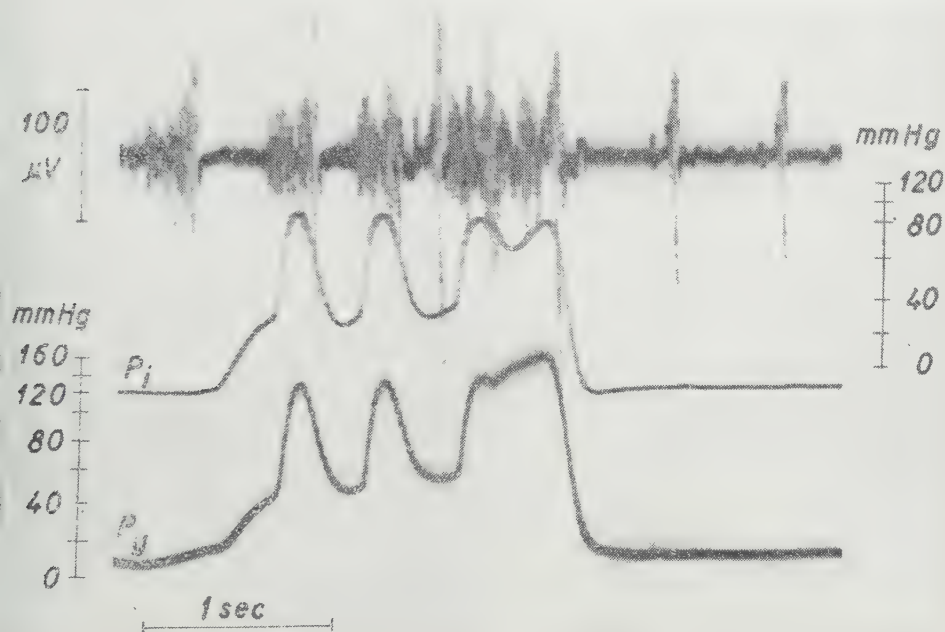


Fig. 2. Soggetto H. D. P. C. Tosse.

Indicazioni come nella fig. 1.

Sembra cioè che il diaframma mantenga all'incirca lo stesso grado di contrazione sia nella fase pressoria che in quella espiratoria; il più rapido cadere della pressione toracica rispetto a quella addominale, è probabilmente dovuto alla resistenza offerta dallo spostamento in direzione craniale del diaframma contratto, ed in parte forse anche dall'inerzia della massa addominale.

Questi risultati confermerebbero l'osservazione di Coryllos, che cioè lo spostamento del diaframma in senso craniale, durante la fase espiratoria della tosse, è frenato dallo stato di contrazione di questo muscolo.

In un soggetto, pur osservandosi sostanzialmente gli stessi fenomeni, si sono riscontrate queste varianti: 1° nella fase espiratoria la caduta di pressione nel torace è della stessa entità di quella nell'addome e quindi la pressione transdiaframmatica non cambia; 2° nella fase espiratoria l'attività elettrica, dopo un aumento iniziale, diminuisce marcatamente (fig. 2). Non-

stante il ridursi della contrazione, il gradiente pressorio transdiaframmatico rimane circa lo stesso, probabilmente per la resistenza dinamica offerta dal rapido spostamento craniale del diaframma.

Nello starnuto il comportamento pressorio ed elettromiografico è simile a quello nella tosse; infatti lo starnuto è una manovra simile alla tosse, differenziandosene solamente in quanto la chiusura e l'improvvisa apertura delle vie aeree non avviene a livello della glottide, ma del faringe.

Anche nel riso, caratterizzato da brevi colpi espiratori rapidamente succedentesi, è sempre evidente un'attività elettrica del diaframma con

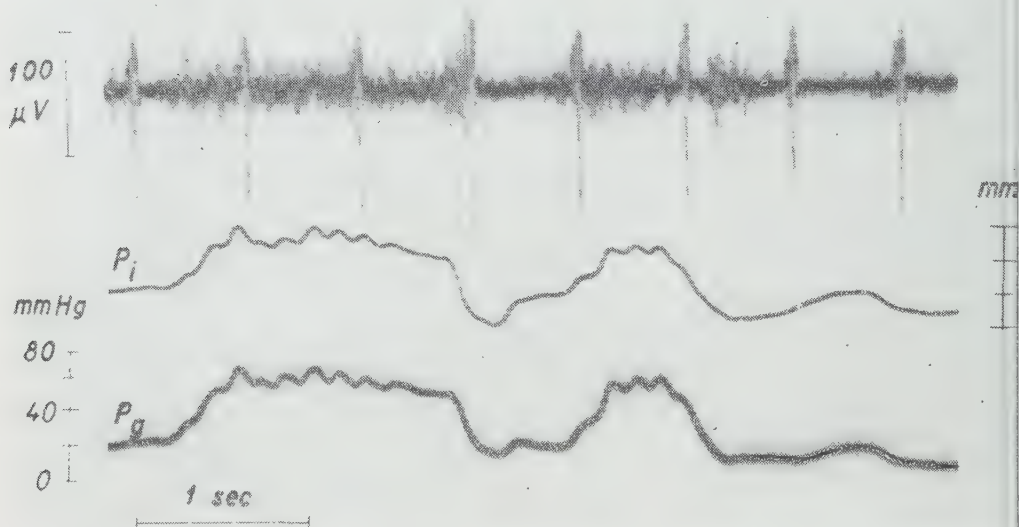


Fig. 3. - Soggetto H. D. P. C. Riso.

Indicazioni come nella fig. 1.

intensità abbastanza uniforme accompagnata da un aumento del gradiente pressorio addomino-toracico (fig. 3). La pressione toracica e quella gastrica presentano leggere oscillazioni parallele.

Nel canto si è pure osservata un'attività elettrica, per altro assai modesta; come è noto anche il suono è prodotto soltanto nella fase espiratoria e l'attività del diaframma potrebbe regolare la trasmissione alla cavità toracica della pressione addominale.

In conclusione tutti gli atti sopranominati, pur essendo di tipo espiratorio, sono accompagnati da una più o meno intensa attività del diaframma. Questo muscolo può essere considerato come antagonista dei muscoli della parete addominale ed è probabile, che, come tutti gli antagonisti intervenga per controllare il movimento degli agonisti.

Fisiologia degli Insetti. — *Osservazioni sui grassi degli Insetti.*
Nota di GIORGIO MARCUZZI, presentata (*) dal Corrisp. U. D'ANCONA.

I grassi degli Insetti sono stati studiati essenzialmente da Schulz e Hochrainer, dai Niemierko in *Bombyx mori*, Heller in *Deilephila euphorbiae*, Becker e Finkel in *Tenebrio molitor*. Recentemente, poi, è uscita una nota di Urbani & Bellini dove vengono prese in considerazione le variazioni dei lipidi nello sviluppo del baco da seta.

Gli Insetti — sia larvali che adulti — possiedono grassi di organo (essenzialmente fosfolipidi) e grassi di deposito. Secondo Collin, gli Insetti depositano grasso alquanto simile a quello prodotto dai Mammiferi e possono assimilare il grasso presente nella dieta, ma anche sintetizzarlo da altri costituenti dell'alimentazione. Sembra invece che gli Insetti non possano sintetizzare la colesterina, e che debbano partire da sostanze simili già presenti nella dieta (fitosteroli, ecc.) e trasformarle in colesterina vera e propria. Non ci sono però indicazioni molto precise sull'argomento: da vedere in proposito le recenti note di Vonk & Sedee sul metabolismo lipidico in *Calliphora* e di Bergmann & Levinson sulla genesi del colesterolo in *Musca domestica*. Sec. Bergmann (citato da Cook) nel baco da seta e nelle locuste ci sarebbe una miscela di Δ_5 -steroli e colesterina.

Mancava finora qualsiasi osservazione sull'indice lipocitico di Mayer e Schaeffer (rapporto tra colesterina e acidi grassi) negli Insetti, se si eccettuano i dati isolati di Courtois per le crisalidi di tre specie di Lepidotteri (*Attacus pernyi*, *Sphinx ligustri* e *Saturnia pyri*).

In attesa di esporre i risultati definitivi delle ricerche che ho attualmente in corso sui rapporti tra grassi e acqua nei Coleotteri Tenebrionidi (1), considero opportuno comunicare a parte i risultati parziali che ho ottenuto in merito al contenuto in grassi e colesterolo in varie specie di Insetti Pterigoti, appartenenti a vari ordini e dai costumi i più svariati. Il fine era stabilire se la quantità dei grassi e il loro rapporto con l'acqua fosse in qualche modo legata all'ecologia o alla sistematica dell'insetto considerato. L'esposizione di questi dati preliminari sembrava opportuna anche in considerazione della scarsità di dati finora esistenti sui grassi degli Insetti.

Le seguenti sono le specie esaminate. Dictiopteri: *Blatta orientalis* L. (Padova, città); Cheleutopteri: *Dixippus* (= *Carausius*) *morosus* Br. & L. (Padova, da allevamento); Ortotteri: *Tettigonia viridissima* L. (Padova), *Pezotettix giornai* Rossi (Padova), *Anacridium aegyptium* L. (Padova, da

(*) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) Uno dei problemi di maggior interesse è quello della produzione di acqua metabolica o di ossidazione, problema che è ben lungi dall'esser risolto sia per gli Insetti che per i Vertebrati.

allevamento), *Acrida bicolor mediterranea* Dirsch (Colli Euganei); Emitteri: *Pyrrhocoris apterus* L. (Padova), *Notonecta glauca* L. (dintorni di Verona); Coleotteri: *Harpalus pubescens* Müll. (Colli Euganei), *Harpalus griseus* Panz. (idem), *Pterostichus nigrata* F. (Sesto di Pusteria), *Pterostichus vulgaris* L. (Colli Euganei), *Dytiscus marginalis* L. (dintorni di Verona), *Tenebrio molitor* L. (Padova, da allevamento).

Di alcune specie esaminai il comportamento dei grassi in diversi stadi di sviluppo o separatamente nei due sessi.

Sia per gli acidi grassi che per la colesterina ho usato la tecnica indicata da Bloor nella sua monografia del 1943, che consiste nel determinare separatamente la quantità di lipidi totali col metodo dell'ossidazione e quella della colesterina per via colorimetrica, e nel calcolare quindi la quantità di acidi grassi come differenza tra le due quote così determinate.

L'estrazione dei lipidi totali venne fatta seguendo i suggerimenti di Bloor (1943). Dopo varie prove, ho stabilito che la quantità minima di tessuto d'Insetto necessaria per effettuare ambedue le determinazioni è di 1 g, adoperando la quarta parte di questo (250 mg) per lipidi totali e il rimanente per la colesterina. Solo per le specie eccezionalmente ricche di lipidi (come ad esempio il *Tenebrio molitor*) è stato necessario ridurre la quantità di estratto usato per la determinazione dei grassi totali, ferma restando quella per la ricerca della colesterina.

In genere si determinarono acidi grassi e colesterina sia per l'animale intero (tessuti + emolinfa, indicati nella tabella che segue come «*t + s*»), che per i soli tessuti (indicati nella tabella come «*t*»). I tessuti vennero dissanguati a mezzo abbondante lavaggio in soluzione isotonica di saccarosio e quindi pesati (peso fresco); naturalmente la rimozione del sangue in un Insetto non può essere mai completa.

La determinazione, sia dei lipidi totali (acidi grassi totali + colesterina), che della sola colesterina, è stata fatta seguendo esattamente le indicazioni di Bloor 1928. Ho ritenuto però conveniente usare, anziché il reattivo di Nicloux all'Ag NO₃, l'acido solforico concentrato; di conseguenza ho aumentato a 20-25' il tempo in cui il saggio viene tenuto in stufa a 124°C. Generalmente per avere 1 g di tessuto o di animale intero è stato necessario usare più individui. Quasi sempre sono state eseguite due determinazioni; nella tabella sono indicati i due valori ottenuti e il valore medio. L'indice lipocitico è stato calcolato costantemente in base ai valori medi della colesterina e degli acidi grassi totali. Solo per la larva del *Tenebrio molitor* sono state eseguite numerose determinazioni.

Ho determinato inoltre la quantità d'acqua in tutte le specie studiate con il metodo dell'essiccamento a peso costante.

La Tabella che segue (Tabella I) riassume i risultati analitici ottenuti.

TABELLA I ⁽¹⁾.

Specie	Colesterina ‰	Acidi grassi ‰	Indice lipocitico	Acqua %
<i>Blatta orientalis</i> t	0,64-0,91 (0,77)	24,8-32,4 (28,6)	2,69	
» » t + s	0,60-0,91 (0,75)	19,2-44,0 (31,6)	2,37	68,3-72,3 (70,3)
<i>Dixippus morosus</i> (neanidi) t + s .		15,7-23,8		
<i>Tettigonia viridissima</i> t + s	0,80-2,33 (1,56)	32,0-44,0 (38,0)	4,1	68,0
<i>Pezotettix giornai</i> ♀ t	1,60-1,64 (1,62)	30,4-46,0 (38,2)	4,26	
<i>Anacridium aegyptium</i> t + s	0,64	36,4-39,1 (37,7)	1,6	65,9
<i>Acrida bicolor mediterranea</i> t	0,88-1,66 (1,27)	32,8-33,3 (33,0)	3,8	
» » » t + s	0,76-1,33 (1,04)	27,6-37,2 (32,4)	3,2	63,4
<i>Pyrrhocoris apterus</i> (N) t ⁽²⁾	1,12	68,7	1,6	
» » t + s	1,24	62,4	1,9	63,0
» » (A) t	1,00	58,0	1,7	
» » t + s	1,36	62,0	2,1	64,5
<i>Notonecta glauca</i> t ⁽²⁾	0,52	52,4	0,99	
» » t + s	0,80	52,4	1,52	64,6
<i>Harpalus pubescens</i> t ⁽²⁾	1,12	50,4	2,2	
» » t + s	1,12	48,0	2,3	65,1
<i>Harpalus griseus</i> t ⁽²⁾	1,00	51,6	1,9	
» » t + s	1,04	59,6	1,7	65,0
<i>Pterostichus nigrita</i> t ⁽²⁾	0,88	48,0	1,8	
» » t + s	0,88	52,0	1,6	66,1
<i>Pterostichus vulgaris</i> t + s ⁽²⁾	0,56	56,8	1,0	56,4
<i>Dytiscus marginalis</i> ♂ t	0,52-0,60 (0,56)	50,4-76,0 (63,2)	0,88	
» » t + s	0,68-0,96 (0,82)	55,6-67,6 (61,6)	1,33	56,3
» » ♀ t + s	0,68-0,76 (0,72)	65,5-80,0 (72,7)	0,99	52,7
<i>Enebrio molitor</i> (L) t	0,64	120-185 (152)	0,42	
» » t + s	0,64-0,72 (0,68)	120-128 (169)	0,44	53,0-63,0 (58,3)
» » (P) t + s ⁽²⁾	0,72	74,5	0,9	63,8
» » (A) t ⁽²⁾	0,88	80,0	1,1	
» » t + s	0,72	72,0	1,0	61,7

(1) A = adulto, P = pupa, N = ninfa, L = larva. Quando non c'è alcuna indicazione si tratta di esemplari adulti. La colesterina e gli acidi grassi sono riferiti a 1000 parti di peso fresco. L'indice lipocitico è calcolato mediante la formula $\frac{\text{Colesterina}}{\text{acidi grassi}} \times 100$. Il contenuto in acqua è espresso come % del peso corporeo (peso fresco).

(2) Per questa specie (o stadio vitale) è stata fatta una sola determinazione che, essendo basata su un numero molto notevole di esemplari, ha valore di media.

La distribuzione degli acidi grassi è estremamente irregolare, avendosi spesso nello stesso genere o addirittura nei due sessi della stessa specie (*Dytiscus marginalis*) acidi grassi più abbondanti nel sangue o nei tessuti. La colesterina in genere più abbondante nel sangue che nei tessuti. Nei Coleotteri Carabici che sono carnivori, più spesso si ha la stessa quantità nel sangue e nei tessuti oppure è più alta nel primo che nei secondi. Nei Rincoti (due specie) la colesterina è più abbondante nel sangue. Nei Coleotteri Tenebrionidi (onnivori) non c'è alcun rapporto fisso, avendosi colesterina più abbondante nel sangue o nei tessuti anche in stadi differenti della stessa specie (*Tenebrio molitor*).

In base a questi risultati - che debbono considerarsi del tutto preliminari - si può dire che il grasso degli Insetti costituisce una frazione di peso fresco che va da 1,57 (neanide di *Dixippus morosus*) a 21,8% (Coleottero *Tenebrio molitor*). In base alla letteratura (Williams) il massimo sarebbe 34,8% nel ♂ di *Plusia gamma*, o di 62,7 nella ♀ priva di ali della stessa specie.

La quantità di colesterina andrebbe da un minimo di 0,52 (*Dytiscus marginalis*) a un massimo di 2,33‰ (*Tettigonia viridissima*, Ortottero Fasgonuridi).

È degno di nota il fatto che negli Insetti primitivi (Polineotteri) la quantità di acidi grassi va da 1,57 a 3,80% in animali interi, arrivando nei soli tessuti a 3,82. Negli Insetti superiori (Oligoneotteri) va da 4,80 a 34,8% in animali interi, raggiungendo nei soli tessuti un minimo di 4,80, valore che, come si vede, è superiore a quello massimo degli Insetti primitivi. La colesterina va negli Insetti primitivi da 0,60 a 2,33‰, in quelli superiori da 0,52 a 1,72: appare quindi nell'insieme più abbondante nei primi.

Per ciò che si riferisce all'indice lipocitico, Courtois trova per le crisalidi di *Atractodes pernyi*, *Sphinx ligustri* e *Saturnia pyri* i valori di 1,7, 1,2, rispettivamente 1,0. Accennando agli altri Invertebrati, Courtois dice che il più basso valore conosciuto è 7 (nel Celenterato *Anemone sulcata*), il più alto 30 (nel Sipunculo *Phascolosoma vulgare*). Si deve dedurre da ciò che i valori riscontrati negli Insetti terrestri da me studiati sono tra i più bassi esistenti in tutto il regno animale.

In seno agli Insetti, poi, nei Polineotteri l'indice va da 1,6 a 4,26 (media 2,75), nei Paraneotteri da 0,99 a 2,1 (in media 1,6), negli Oligoneotteri infine, o Insetti olometaboli, da 0,42 a 2,3, in media 1,3. Sembra quindi che ci sia una notevole differenza tra Insetti primitivi (Polineotteri) e Insetti superiori (Para- e Oligoneotteri) per quanto riguarda il contenuto in grasso, e, ancor più, il rapporto tra acidi grassi e colesterina.

AUTORI CITATI.

- BECKER M., *Zur Biologie des Mehlwurms*. - 3. *Wandlungen des Fettes während der Metamorphose*, « Biochem. Z. », 272, 227 (1934).
 BERGMANN J., *Note on Bombycisterol*, « J. Biol. Chem. », 107, 527 (1934).
 — & LEVINSON Z. H., *Fate of Beta Sitosterol in Housefly larvae*, « Nature », 182, 723 (1959).
 BLOOR W. R., *The determination of small amount of lipid in blood plasma*, « J. Biol. Chem. », 77, 53 (1928).
 — *Biochemistry of fatty acids, etc.*, « Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser. », N. 93, New York 1959.

- COLLIN G., *Fatty acids from the larva-fat of the beetle Pachymerus dactris L.*, « Biochem. J. », 27, 1373 (1933).
- COOK R. P. (editor), *Cholesterol*, New York 1958.
- COURTOIS A., *Sur la faible teneur en cholesterol des matieres grasses des chrysalides de Lepidopteres*, « C. R. Acad. Sc. », Paris, 188, 666 (1929).
- FINKEL A. J., *The lipid composition of Tenebrio molitor larvae*, « Physiol. Zool. », 21, 111 (1948).
- HELLER J., *Ueber den Anteil des Haemolymph am Stoffwechsel der Schmetterlingspuppen. — VIII. Chemische Untersuchungen ueber die Metamorphose der Insekten*, « Biochem. Z. », 255, 205 (1932).
- HOCHRAINER H., *Die Wassergehalt bei Insekten und die Faktoren, die denselben bestimmen*, « Zool. Jhrb. Allg. Zool. Phys. », 60, 387 (1942).
- MAYER A. & SCHAEFFER G., *Recherches sur les constantes cellulaires. Teneur des cellules en eau. — I. Discussion theorique. L'eau, constante cellulaire*, « J. Phys. Pathol. gén. », 16, 1 (1914).
- — *Idem. — II. Rapport entre le teneur des cellules en lipoides et leur teneur en eau*, ibidem, 23.
- NIEMIERKO S., WLODAWER P. & WOJTEZAK A. F., *Lipid and phosphorus metabolism during growth of the silkworm (Bombyx mori L.)*, « Acta Biol. Exper. », 17, 255 (1956).
- NIEMIERKO W., *Fatty acids metabolism in silkworm larvae*, « Acta Biol. Exper. », 14, 137 (1947) (in polacco, con riassunto inglese).
- SCHULZ F. N., *Zur Biologie des Mehlwurms (Tenebrio molitor). — I. Der Wasserhaushalt*, « Biochem. Z. », 227, 340 (1930).
- URBANI E. & BELLINI L., *Azoto totale, glucidi e lipidi nello sviluppo embrionale (post-diapausa) del Bombyx mori L.*, « Ric. Scientif. », 29, 1725 (1959).
- VONK H. J. & SEDEE P. D. J. W., *Lipid metabolism of Calliphora*, « XV Intern. Congr. Zool. » (London), 1958, VI, 8.
- WILLIAMS C. S., *Notes on the fat content of two British migrant Moths (Lepidoptera)*, « Proc. Roy. Ent. Soc. », London, 20, 6 (1945).

Genetica. — *Prime osservazioni sulla genetica e l'ecologia di popolazioni sperimentali del copepode Tisbe reticulata* (*). Nota di BRUNO BATTAGLIA e IVANA LAZZARETTO, presentata (**) dal Corrispondente U. D'ANCONA.

La genetica del policromatismo nel copepode *Tisbe reticulata* della laguna veneta era stata chiarita con ricerche precedenti^(1,2). Si era altresì potuto stabilire che, almeno in certe condizioni ambientali, tale polimorfismo è bilanciato. Per esempio, un grado di affollamento relativamente elevato permette di mettere in evidenza la più alta vitalità di alcune combinazioni eterozigoti in confronto con i rispettivi omozigoti. Questi risultati furono ottenuti mediante l'analisi della F_2 di alcuni tipi di incrocio, utilizzando la discendenza di singole femmine, ciascuna isolata in un recipiente diverso. Abbiamo voluto verificare se i risultati ottenuti con questo metodo potessero essere confermati da esperimenti eseguiti con popolazioni artificiali costituite da un miscuglio di genotipi differenti e preparate in modo tale da potere essere portate avanti per un numero di generazioni praticamente illimitato. Così sarebbe stato possibile studiare anche le eventuali variazioni delle frequenze geniche nel tempo, in determinate condizioni d'ambiente, i fenomeni di competizione tra i diversi genotipi, l'eventuale raggiungimento di un equilibrio ed altri problemi di genetica ed ecologia di popolazioni che, in questo materiale, erano stati prima d'ora appena sfiorati⁽²⁾.

Il problema della preparazione di popolazioni sperimentali di *Tisbe* presentava difficoltà tecniche assai complesse. I modelli impiegati per le Drosofile, per esempio da L'Héritier e Teissier⁽³⁾, Wright e Dobzhansky⁽⁴⁾, Buzzati-Traverso⁽⁵⁾ ed altri Autori, non sono applicabili alla *Tisbe* per motivi seguenti. In primo luogo, una popolazione che consiste in un gruppo più o meno numeroso di individui conviventi nello stesso recipiente presenta in ogni caso un certo grado di consanguineità. Ora, ogni incremento della consanguineità in *Tisbe* ha un duplice effetto: quello di ridurre assai presto e drasticamente la fecondità degli animali e, in secondo luogo, quello di produrre un aumento nel numero dei maschi. Le due cause, a lungo andare

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Zoologia e Anatomia comparata, e la Stazione Idrobiologica (Chioggia) dell'Università di Padova, con contributi del Centro di Studi Talassografici del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) B. BATTAGLIA, « Evolution », 12, 358 (1958).

(2) B. BATTAGLIA, « Arch. di Ocean. e Limnol. », 11, fasc. 3, 19 (1959).

(3) PH. L'HÉRITIER e G. TEISSIER, « C. R. Acad. Sci. », 198, 770 (1933).

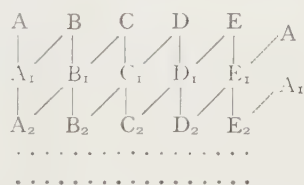
(4) S. WRIGHT e TH. DOBZHANSKY, « Genetics », 31, 125 (1946).

(5) A. BUZZATI-TRAVERSO, « Mem. Ist. Ital. Idrobiol. », 4, 65 (1947).

concorrono all'estinzione della popolazione come è dimostrato dal fallimento di tutti i tentativi precedenti nei quali non veniva tenuto conto delle gravi limitazioni imposte da un livello di consanguineità di una certa entità. Per ovviare a questo inconveniente si è cercato di stabilire un metodo che — tramite un'opportuna periodica rottura dell'inincrocio — permettesse di tenere in vita una popolazione per lungo tempo.

Il metodo usato consiste nel suddividere la popolazione in cinque recipienti. Dopo un tempo che corrisponde a quello di una generazione, o di poco più lungo, cinque serie di campioni prelevati dalla popolazione vengono trasferiti in una nuova serie di cinque recipienti in modo però che vengano messi insieme animali provenienti da recipienti diversi.

In pratica, l'esperimento è stato condotto nel modo seguente. Sono stati inizialmente preparati cinque recipienti, secondo il metodo da noi solitamente impiegato per le culture di Harpacticoidi, contraddistinti con le lettere A, B, C, D, E. In ciascun recipiente sono state messe 30 femmine di *Tisbe reticulata* appartenenti al genotipo *maculata* ($V^M V^M$) e 30 femmine appartenenti al genotipo *violacea* ($V^V V^V$). Dopo circa un mese nei recipienti era presente il terzo genotipo, l'eterozigote *violacea-maculata* ($V^V V^M$), riconoscibile fenotipicamente. A questo punto si è provveduto al primo trasferimento, prelevando dal recipiente A n. 5 pipettate di acqua contenenti un campione il più casuale possibile di tutte le classi di età presenti nel recipiente stesso. Altre 5 pipettate venivano prelevate dal recipiente B. Con gli animali provenienti dai recipienti A + B veniva preparato il recipiente A_1 , con quelli dei recipienti B + C, il recipiente B_1 e così via, secondo lo schema seguente:



In tal modo la rotazione viene completata dopo cinque trasferimenti, cioè dopo circa 100 giorni. Di questo esperimento è stata eseguita una replica parallela con un'altra serie di recipienti. I dati corrispondenti verranno riportati in altro lavoro.

Le popolazioni sono state allevate alla temperatura di 18°C, in acqua di mare con salinità del 34 ‰ circa. Gli esperimenti furono iniziati il 26 agosto 1959. I risultati qui esposti si riferiscono a sei conteggi, l'ultimo dei quali eseguito il 1° febbraio 1960. Poco dopo il prelevamento delle 10 pipettate, il contenuto di ciascun recipiente veniva fissato in alcool e tutti i copepod adulti dei due sessi presenti erano classificati in base al fenotipo. Nei 158 giorni trascorsi si sono susseguite circa 10 generazioni, ma i conteggi sono stati effettuati solo in occasione di sei trasferimenti. Il sesto conteggio si riferisce pertanto alla decima generazione.

I risultati delle sei serie di conteggi - ciascuno dei quali corrispondente alla somma degli animali rinvenuti nei cinque recipienti che costituiscono la popolazione sono riportati nelle Tabelle I e II. Le proporzioni teoriche sono state calcolate in base alla formula di Hardy-Weinberg, utilizzando le frequenze gametiche facilmente ricavate dalle frequenze zigotiche. Queste ultime corrispondono alle frequenze dei tre fenotipi.

TABELLA I.

Frequenze zigotiche e gametiche negli adulti dei due sessi appartenenti ai genotipi maculata ($V^M V^M$), violacea-maculata ($V^V V^M$) e violacea ($V^V V^V$). Gli scostamenti significativi dei valori osservati da quelli teorici sono indicati con l'asterisco.

Data del conteggio	Frequenze zigotiche			χ^2	Frequenze gametiche (in %)	
	$V^M V^M$	$V^V V^M$	$V^V V^V$		V^M	V^V
14 ott. 1959	Oss. 50	168	64	10,652 *	47,5	52,5
	Teor. 63,62	140,66	77,72			
	Diff. - 13,62	+ 27,34	- 13,72			
4 nov. 1959	Oss. 144	278	131	0,018	51,2	48,8
	Teor. 144,94	276,39	131,67			
	Diff. - 0,94	+ 1,61	- 0,67			
13 nov. 1959	Oss. 42	111	69	0,049	43,9	56,1
	Teor. 42,78	109,36	69,86			
	Diff. - 0,78	+ 1,64	- 0,86			
3 dic. 1959	Oss. 72	177	70	3,840 *	50,3	49,7
	Teor. 80,70	159,50	78,80			
	Diff. - 8,70	+ 17,50	- 8,80			
27 dic. 1959	Oss. 123	236	44	19,155 *	59,8	40,2
	Teor. 144,11	193,76	65,13			
	Diff. - 21,11	+ 42,24	- 21,13			
1 febb. 1960	Oss. 31	78	15	9,676 *	56,4	43,6
	Teor. 39,45	60,98	23,57			
	Diff. - 8,45	+ 17,02	- 8,57			

Partendo dal presupposto che gli animali di diverso genotipo si incrociano a caso, gli zigoti prodotti in una popolazione panmittica devono contenere omo- ed eterozigoti nelle proporzioni volute dalla formula di Hardy-Weinberg. Se si osservano deviazioni significative, ciò è dovuto all'azione di fenomeni selettivi.

I risultati di queste prime osservazioni indicano innanzi tutto che il metodo da noi adottato per il mantenimento delle popolazioni di *Tisbe reticulata* è efficace. Ciò è anche dimostrato dal fatto che le popolazioni, ancor oggi - a distanza di oltre sette mesi dall'inizio dell'esperimento - non presentano alcun segno di esaurimento, né il numero di maschi tende ad aumentare.

tare. Al contrario, il rapporto dei sessi è stato sempre sensibilmente a favore delle femmine. Nei conteggi sinora eseguiti la percentuale di femmine oscilla dal 70 al 95 %. È probabile che, nelle condizioni dell'esperimento, questo sesso sia più vitale e resistente del sesso maschile.

TABELLA II.

Frequenze zigotiche e gametiche nelle femmine adulte dei tre genotipi.

Data del conteggio	Frequenze zigotiche			χ^2	Frequenze gametiche (in %)	
	VM VM	VV VM	VV VV		VM	VV
14 ott. 1959	Oss. 18	165	50	45,891 *	43,1	56,9
	Teor. 43,29	114,26	75,45			
	Diff. — 25,29	+ 50,74	— 25,45			
4 nov. 1959	Oss. 75	243	109	9,034 *	46,0	54,0
	Teor. 90,35	212,13	124,52			
	Diff. — 15,35	+ 30,87	— 15,52			
13 nov. 1959	Oss. 18	94	53	6,144 *	39,4	60,6
	Teor. 25,61	78,80	60,59			
	Diff. — 7,61	+ 15,20	— 7,59			
3 dic. 1959	Oss. 61	169	63	6,911 *	49,6	50,4
	Teor. 72,08	146,50	74,42			
	Diff. — 11,08	+ 22,50	— 11,42			
7 dic. 1959	Oss. 90	222	43	26,449 *	56,6	43,4
	Teor. 113,74	174,41	66,85			
	Diff. — 23,74	+ 47,59	— 23,85			
1 febb. 1960	Oss. 21	71	13	13,622 *	53,8	46,2
	Teor. 30,40	52,20	22,40			
	Diff. — 9,40	+ 18,80	— 9,40			

Nella maggior parte dei casi i valori osservati si discostano significativamente dai valori teorici. Lo scostamento è sempre dovuto ad una deficienza degli individui omozigoti e ad un eccesso degli eterozigoti VV VM. Vi è dunque selezione che, agendo tramite una mortalità differenziale dei tre genotipi probabilmente durante la vita larvale, favorisce gli eterozigoti. Questo reperto conferma quanto già trovato da uno di noi ⁽¹⁾, pure essendo diverso il metodo impiegato.

Gli scostamenti dai valori teorici risultano assai più evidenti dai dati della Tabella II, nella quale sono state considerate le sole femmine. Ciò potrebbe indicare che la selezione agisce in modo diverso nei due sessi, favorendo tra i maschi gli individui omozigoti, tra le femmine gli individui eterozigoti. Tali differenze selettive si accentuerebbero con l'affollamento. Diremo, per inciso, che non sempre l'eccesso di maschi tra gli omozigoti e di femmine tra gli eterozigoti è dovuto a selezione poiché simili scostamenti, anche se in

misura minore, si osservano anche quando gli individui si sviluppano in condizioni ottimali, con mortalità assai bassa o praticamente nulla. Dato però che, nelle nostre popolazioni sperimentali, il numero delle femmine è di gran lunga superiore a quello dei maschi, gli eterozigoti nel totale conservano il loro vantaggio numerico per cui il mantenimento del polimorfismo viene comunque assicurato.

Per quanto infine riguarda le frequenze geniche (frequenze gametiche) (Tabelle I e II), non possiamo per il momento dire se le oscillazioni osservate siano o meno significative. Esse potrebbero essere dovute a incontrollabili variazioni ambientali, per esempio di salinità, o al casuale eccesso di un genotipo all'atto del trasferimento della popolazione. Dall'inizio dell'esperimento a questo momento nulla indica la tendenza di un gene ad affermarsi sostituendo l'altro. Per chiarire questo punto, come per mettere in evidenza il raggiungimento di eventuali equilibri, occorrerà protrarre l'esperimento per alcune altre generazioni. Sempre a questo scopo sono in corso esperimenti con popolazioni nelle quali le frequenze iniziali dei geni V^V e V^M sono diverse

Zoologia (Anatomia). — *Primi dati sulla innervazione delle ghiandole salivari anteriori in Sepia officinalis* (*). Nota di PASQUALE GRAZIADEI, presentata (**) dal Socio A. PENSA.

Sono ancor oggi pressoché ignorate le caratteristiche morfologiche dell'apparato nervoso che si distribuisce ai parenchimi ghiandolari dei Molluschi. Solo il Mikhailoff⁽¹⁾ (1921) riferisce sulla presenza di fibre e cellule nervose in ghiandole di Cefalopodi ma non specifica quali elementi ghiandolari abbia osservato. Mi è parso pertanto di un certo interesse prendere ora in considerazione la innervazione delle ghiandole salivari anteriori in *Sepia officinalis*. Si tratta di ghiandole tubulari ramificate nelle quali la parete dei tubuli è costituita dall'epitelio e dalla lamina propria. All'esterno di questa una sottile tonaca avventizia si continua nello scarso connettivo interstiziale. L'epitelio risulta di cellule cilindriche alte, alla base delle quali sono intercalate piccole cellule sferoidali. Le cellule epiteliali cilindriche sono secernenti; queste nei due terzi o nella loro metà distale, sono infarcite di granuli di secreto che mascherano il citoplasma. Il nucleo ovoidale è situato nella porzione basale della cellula.

I nervi penetrano con i vasi da una zona circoscritta della ghiandola; da questa stessa zona fuoriescono i dotti escretori che raggiungono l'esofago. Dalla regione ilare i grossi tronchi nervosi si espandono, rapidamente suddividendosi in breve spazio, in fasci di minor consistenza. Il corredo nervoso parenchimale è quindi rappresentato prevalentemente da piccoli tronchicini nervosi che decorrono ora satelliti ai vasi, ora liberi nello scarso tessuto connettivo situato fra i tubuli ghiandolari. Le fibre nervose che costituiscono i fascetti sono di calibro molto esile ed uniforme, esse cedono nel loro decorso scarse collaterali. I tronchicini nervosi si suddividono in fascetti di poche fibre le quali a loro volta si espandono formando un intreccio fitto, situato a ridosso delle guaine connettive dei tubuli ghiandolari. Da questo intreccio si staccano fibre singole che, attraversata la lamina basale dell'epitelio, si insinuano fra le cellule di questo. Entro l'epitelio le fibre nervose occupano lo strato basale nel quale è possibile non di rado seguirle anche per lunghi tratti. Il reperto è particolarmente evidente nelle sezioni longitudinali e trasversali dei tubuli ghiandolari (fig. 1). Ma nelle sezioni tangenziali dei tubuli, nelle quali gli elementi epiteliali sono sezionati a livello della loro porzione basale, non è raro osservare la finissima espansione di alcune

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Studio della Anatomia del Sistema Nervoso della Università di Pavia (Direttore: prof. A. Pensa).

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) S. MIKHAILOFF, *Système nerveux cellulaire périphérique des Céphalopodes*, « Bulletin de l'Institut Océanographique, Monaco », 402, 1-12 (1921).

fibrille che forniscono una delicata arborizzazione che avvolge appunto tale porzione delle cellule epiteliali. Questi rapporti di particolare intimità fra la espansione nervosa effettrice e l'elemento ghiandolare sono sempre localizzati alla porzione cellulare sottostante il nucleo (figg. 2 e 3). Nella zona sovrastante, del resto occupata dal prodotto granulare della secrezione, non è possibile rilevare la penetrazione di strutture nervose, con tutta probabilità perché trattasi di secrezione di tipo olocrino.

Delle fibre nervose che penetrano nella ghiandola, una parte non trascurabile è satellite ai vasi. Delle fibre che decorrono perivasali alcune si staccano per penetrare nel parenchima ove si risolvono esse pure nella parete dei tubuli ghiandolari. Una seconda porzione però di calibro finissimo si esaurisce a ridosso delle pareti vasali stessi in piccoli plessi estremamente delicati.

Sia lungo il decorso dei fasci nervosi maggiori che lungo la porzione più fine della via nervosa e così pure nei plessi perivasali non ho sin'ora riscontrato cellule nervose. Il reperto negativo merita di essere riferito perché in questi Invertebrati non di rado sono reperibili cellule gangliari situate lungo i tronchi nervosi che si distribuiscono ad altri organi. Non posso ad ogni modo confermare qui il reperto del Mikhailoff (1921) che avrebbe osservato cellule nervose disseminate in organi ghiandolari di *Sepia officinalis*.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. - Rapporti delle fibre nervose con i tubuli glandulari sezionati trasversalmente.

Figg. 2 e 3. - Rapporti delle fibre nervose con la porzione basale delle cellule degli alveoli glandulari sezionati sagittalmente.

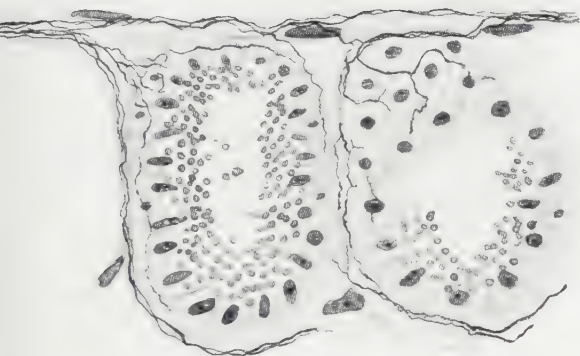


Fig. 1

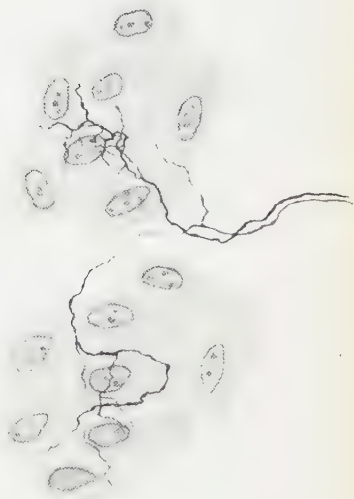


Fig. 2



Fig. 3



Zoologia. — *Sulla realizzazione di metodi allo jodato di potassio per la colorazione delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene* (*). Nota di LUIGI CATTANEO, presentata (**) dal Socio A. PENSA.

Espongo brevemente in questa Nota la metodica che ho seguito ed i risultati che ho ottenuto nel corso di ricerche condotte al fine di potere mettere in evidenza selettivamente, nella midollare del surrene, le cellule ad adrenalina e le cellule a nor-adrenalina.

Ho sperimentato quale mezzo per colorare le due catecolamine contenute entro le cellule della midollare del surrene lo jodato di potassio, sale che possiede una spiccata azione ossidante ed anche jodurante. L'impiego dello jodato di potassio per la colorazione della midollare del surrene non è nuovo nella pratica istochimica; infatti, già Gerard, Cordier e Lison (1930) ne hanno consigliato l'uso in soluzione formolica che dà luogo ad una colorazione globale di tutte le cellule della midollare, analogamente alla reazione cromica, e recentemente Hillarp e Hökfelt (1954 e 1955) ne hanno proposto l'impiego in soluzione acquosa, a pH pressoché neutro, che provoca una colorazione solamente di una parte delle cellule, quelle che tali Autori ritengono essere le cellule a nor-adrenalina.

Per risolvere il problema propostomi, in un primo tempo ho sperimentato la reattività *in vitro* della adrenalina e della nor-adrenalina allo jodato di potassio in diverse condizioni di concentrazione e di pH, ciò al fine di conoscere quali fossero le condizioni ottimali di reazione delle due catecolamine; potere anche raccogliere dati indicativi sul meccanismo chimico delle reazioni; in un secondo tempo, sulla base dei risultati delle reazioni *in vitro*, ho sperimentato l'azione dello jodato di potassio su materiale biologico.

Le esperienze *in vitro* dimostrano che la condizione ottimale per la reattività della adrenalina allo jodato di potassio è l'acidità del mezzo di reazione, infatti in soluzioni a pH molto basso essa dà luogo quasi immediatamente ad un abbondantissimo precipitato di cristalli aghiformi marini, microscopici, che sono da ritenersi cristalli di 2-jodo-adrenocromo; in ambiente basico invece, l'adrenalina reagisce molto stentatamente. Al contrario, la condizione ottimale per la reattività della nor-adrenalina è l'ambiente basico nel quale essa rapidamente forma un abbondante precipitato amorfo, da me ritenuto un prodotto polimerico di ossidazione del nor-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia umana normale della Università di Pavia, diretto dal prof. G. Palumbi, e nel Centro di Istochimica del C.N.R. presso l'Istituto di Anatomia comparata della Università di Pavia, diretto dal prof. M. Viali.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

adrenocromo, probabilmente anche in parte jodurato; in ambiente fortemente acido invece, la reattività della nor-adrenalina è molto scarsa e solo tardivamente essa dà luogo ad un poco di precipitato. Infine, in un mezzo di reazione neutro o vicino alla neutralità sia l'adrenalina che la nor-adrenalina presentano reattività allo jodato di potassio in misura pressoché uguale. (Per l'interpretazione dei processi chimici di queste reazioni *in vitro* rimando a miei lavori precedentemente pubblicati [Cattaneo, 1958 e 1959]).

Al fine di applicare i risultati delle prove *in vitro* a materiale biologico, ho proceduto alla fissazione di surrene fresco di bue e di uomo in soluzioni acquose di jodato di potassio al 10%, rispettivamente acidificate con acido cloridrico o alcalinizzate mediante idrato di sodio ed ho ottenuto i seguenti risultati. Nella midollare surrenale fissata in soluzione fortemente acida di jodato di potassio si ha, nel citoplasma di moltissime cellule la comparsa di granulazioni di colore giallo marcato; nella midollare surrenale trattata invece con jodato di potassio in soluzione basica si evidenziano, nel citoplasma di diverse cellule, granulazioni di colore marrone scuro.

La corrispondenza con i reperti ottenuti *in vitro* induce a ritenere che le cellule che si colorano in ambiente acido sono quelle ad adrenalina mentre le cellule che si colorano in ambiente basico sono quelle a nor-adrenalina. Conferterebbe questa opinione il fatto che, poco tempo dopo l'immissione di pezzi di surrene, le soluzioni di jodato di potassio acide assumono un colore rosso-ciclamino, che è il colore proprio del nor-adrenocromo, mentre le soluzioni basiche prendono un colore rosso-mattone che è il colore caratteristico dell'adrenocromo, la quale cosa fa pensare che nelle soluzioni acide si abbia una diffusione della nor-adrenalina non fissata, mentre nelle soluzioni basiche diffonda invece l'adrenalina. Una più sicura conferma della specificità della colorazione dei due tipi cellulari si può avere approfittando del fatto che i precipitati dell'adrenalina ottenuti *in vitro* vengono disciolti dall'idrato di sodio e non così quelli della nor-adrenalina; pertanto, trattando per 6-8 ore con soluzione di idrato di sodio sezioni al congelatore pezzi di surrene colorati con jodato di potassio in soluzione rispettivamente acida o basica, si rileva che le sezioni coloratesi in ambiente acido si decolorano completamente, mentre quelle coloratesi in ambiente alcalino permangono immutate.

Infine, essendo necessario stabilire che la colorazione che si instaura nelle cellule della midollare del surrene mediante trattamento con jodato di potassio non fosse dovuta, oltre che alla adrenalina o alla nor-adrenalina anche ad alcuni dei loro precursori eventualmente presenti nelle cellule, la tirosina, di-idrossi-fenilalanina o Dopa e di-idrossi- β feniletilamina o Dopamina, ho saggiato *in vitro* anche la reattività di queste sostanze allo jodato di potassio. Orbene, la tirosina non dà luogo ad alcun precipitato, qualunque sia il pH del mezzo di reazione. La Dopa in ambiente acido dà un precipitato, probabilmente un sale del suo prodotto di ossidazione, che è solubile

anche semplicemente attuando una forte diluizione; in ambiente neutro forma solo tardivamente un precipitato nerastro, solubile con idrato di sodio, che è da ritenersi un prodotto polimerico di ossidazione; infine, in ambiente basico non dà precipitato. La Dopamina in ambiente acido può dare luogo ad uno scarso precipitato, probabilmente di sale di Dopacromo, che è solubile agendo con una forte diluizione; a pH neutro od alcalino forma un precipitato nerastro, probabile polimero del Dopacromo, che si instaura però lentamente e solo quando la concentrazione di Dopamina nella soluzione è elevata. (Circa l'interpretazione dei processi chimici di queste reazioni rimando ad un altro mio lavoro [Cattaneo, 1960]).

In base ai risultati delle prove *in vitro* ora esposte, sembra poco probabile che i granuli che si evidenziano nelle cellule della midollare del surrene mediante lo jodato di potassio siano dovuti ai precursori della nor-adrenalina e della adrenalina; infatti, come si è visto, tali precursori danno precipitati che sono facilmente solubili oppure che si formano lentamente, mentre occorrerebbe che la loro comparsa fosse rapida onde prevenire, quando si agisce su materiale biologico, la diffusione delle sostanze medesime dalle cellule nel liquido fissatore.

Sulla base delle ricerche che ho esposto, ho messo a punto i seguenti due metodi per la colorazione selettiva rispettivamente delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene. Questi due metodi costituiscono un notevole miglioramento rispetto a quelli da me precedentemente proposti (Cattaneo, 1958) in quanto permettono una migliore conservazione citologica degli elementi della midollare surrenale, inoltre contemplano la possibilità di inclusione in paraffina.

I. — Pezzi di surrene fresco, dello spessore di mm. 3-5 vengono immersi per 24 ore in una soluzione acquosa di jodato di potassio al 10 % portata: a) per colorare le cellule ad adrenalina, a pH 2,2-2,7 mediante l'aggiunta di alcune gocce di soluzione N di acido cloridrico; b) per colorare le cellule a nor-adrenalina, a pH 9,9-10,4 mediante l'aggiunta di poche gocce di una soluzione diluita di idrato di sodio. Dopo l'immissione dei pezzi è necessario controllare più volte il pH della soluzione ed eventualmente riportarlo al valore iniziale.

II. — Successiva fissazione dei pezzi in soluzione di formalina al 10 % per 24 ore.

III. — Rapida disidratazione dei pezzi in alcool a 95° ed assoluto, rischiaramento in xilolo, inclusione in paraffina con permanenza in termostato per 10'-1h complessivamente.

IV. — Sulle sezioni fare una debole colorazione di contrasto dei nuclei con l'ematossilina.

Le cellule ad adrenalina presentano nel loro citoplasma granulazioni di colore giallo marcato. Le cellule a nor-adrenalina presentano granulazioni di colore marrone.

La fine descrizione dei dettagli citologici ed istologici formerà oggetto di altro lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- CATTANEO L., *Ricerche istochimiche sulla midollare del surrene.* - 1. *Reazioni allo jodato di potassio per la dimostrazione selettiva delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina*, « Riv. Istoch. norm. patol. », 4, 85-116 (1958).
- CATTANEO L., *Osservazioni istochimiche sulla nor-adrenalina e sulla adrenalina*, « Monit. zool. it. », 57, suppl., 167-171 (1959).
- CATTANEO L., *Ricerche istochimiche sulla midollare del surrene.* - 2. *Reattività in vitro allo jodato di potassio di precursori della nor-adrenalina e dell'adrenalina*, « Riv. Istoch. norm. patol. » (1960). (In corso di stampa).
- GERARD P., R. CORDIER et L. LISON, *Sur la nature de la réaction chromaffine*, « Bull. Histol. appl. », 7, 133-139 (1930).
- HILLARP N.-A. and B. HÖKFELT, *Evidence of adrenaline and noradrenaline in separate adrenal medullary cells*, « Acta physiol. scand. », 30, 55-68 (1954).
- HILLARP N.-A. and B. HÖKFELT, *Histochemical demonstration of noradrenaline and adrenaline in the adrenal medulla*, « J. Histoch. Cytoch. », 3, 1-5 (1955).

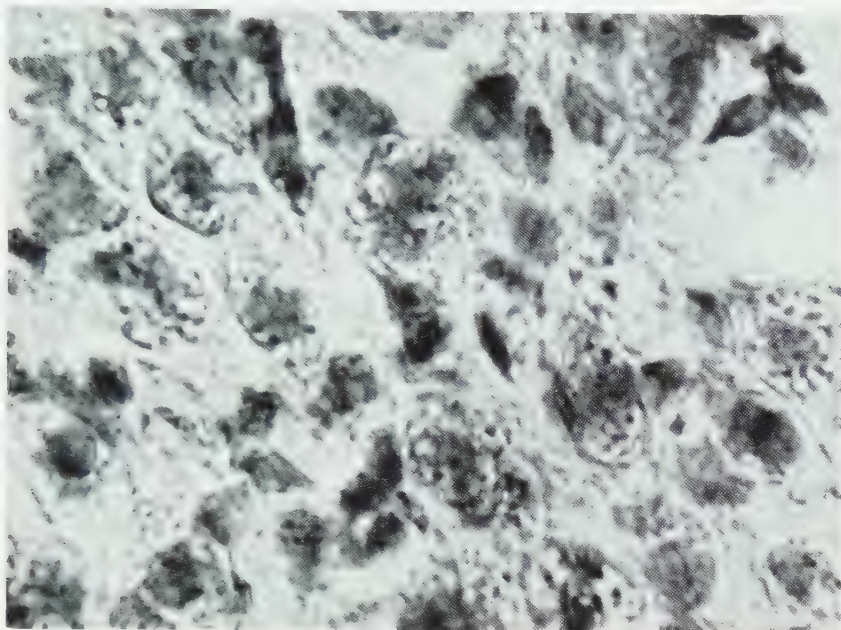


Fig. 1. - Cellule ad adrenalina della midollare del surrene di uomo. (Metodo allo jodato di potassio in soluzione acida. 1300 X).

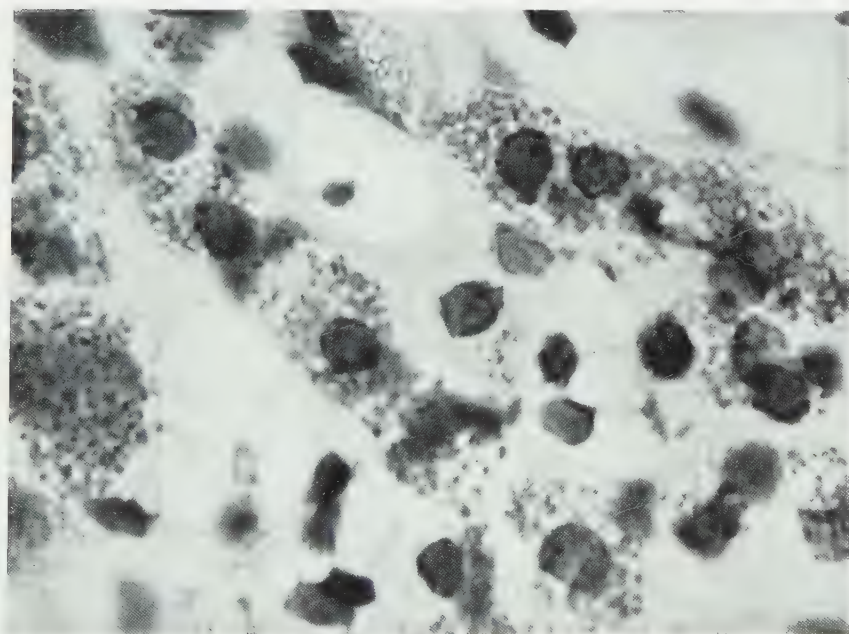


Fig. 2. - Cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene di uomo. (Metodo allo jodato di potassio in soluzione alcalina. 1300 X).



Biologia. — *Ulteriori osservazioni sulla morfogenesi del cervelletto. Confronto tra due Uccelli a prole atta con diversa velocità di sviluppo* (*). Nota di GIORGIO M. BAFFONI, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

In precedenti osservazioni, espote su questi « Rendiconti » ⁽¹⁾, sono stati riferiti i risultati dell'esame della morfogenesi cerebellare tra Uccelli a prole inetta (piccione) ed a prole precoce (pollo): nei due Uccelli si è constatato che la morfogenesi del cervelletto inizia contemporaneamente, ma procede con un ritmo molto più lento nell'animale a prole inetta che in quello a prole precoce (o atta); tale differenza è stata messa in rapporto con la diversa epoca di maturità della coordinazione motoria che provvede alla stazione ed alla deambulazione dei due animali. Allo scopo di verificare se l'inizio della morfogenesi cerebellare fosse sincrona in tutti gli Uccelli o se fosse una coincidenza che si verifica tra le due specie da me prese in considerazione (*Gallus gallus* L. e *Columba livia* Gm.), ho esteso le indagini su altri Uccelli. Nella presente Nota riferirò i risultati di osservazioni compiute durante lo sviluppo embrionale di due Galliformi: pollo (*G. gallus* L.) di razza bolognese bianca e quaglia (*Coturnix coturnix japonica* T. e Schl.), i quali sono ambedue Uccelli a prole precoce, ma differiscono per la durata del periodo d'incubazione dell'uovo (16 giorni nella quaglia, 21 nel pollo).

Le osservazioni sono state compiute su embrioni di quaglia fissati ogni giorno (sino al 6°) o a giorni alterni (dal 6° al 16° d'incubazione) e su embrioni di pollo fissati giorno per giorno (dal 6° al 14°) od ogni due giorni (dal 2° al 6° dal 15° al 21°) ed al 9 1/2 giorno d'incubazione. Fino al 6° giorno d'incubazione gli embrioni sono stati fissati in liquido di Sanfelice, inclusi in paraffina-celloidina, sezionati in serie di 6-7 μ di spessore e colorati in ematossina-ferrica o con il Mallory-Azan; dall'8° giorno in poi per ogni stadio sono stati fissati almeno quattro animali: due in Müller-formolico per la colorazione al bleu di toluidina secondo il metodo di Nissl (sezioni seriali di 5 μ di spessore; incubazione in soluzione a 10⁻⁴ a pH 6 per 3^h a 25°C) ed anche in callocianina-cromallume secondo Einarson ⁽²⁾, e due in De-Castro per il metodo di impregnazione argenticca (incubazione in AgNO₃ al 2% per 9-11 giorni a 39°C); dopo il trattamento con il riduttore, gli encefali sono stati inclusi in celloidina-paraffina ed affettati in serie di 10 μ di spessore; almeno

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia comparata « G. B. Grassi » dell'Università di Roma, con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) G. M. BAFFONI e G. D'ANCONA, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXIV, 6 (1958).

(2) L. EINARSON, « Acta Pathol. Microbiol. Scand. », XVIII, 82 (1951).

due animali di ogni stadio e fissati in un determinato fissativo sono stati orientati per eseguire sezioni sagittali.

Nelle sezioni sagittali mediali, durante i primi sette giorni d'incubazione, il IV ventricolo è delimitato dorsalmente da un sottile rivestimento di cellule che anteriormente si connette con la volta del mesencefalo e posteriormente con la piastra dorsale del midollo spinale; nella porzione anteriore, che discende a connettersi con il tetto mesencefalico (lamina anteriore) il rivestimento ha un aspetto pluristratificato (Tav. I, 8), mentre sulla volta è monostratificato (Tav. I, 2 e 7). In sezioni sagittali laterali ed in sezioni trasversali di embrioni di pollo al 5° giorno e di quaglia al 4°, sui lati della porzione metencefalica del romboencefalo, dalle piastre alari si sollevano due ispessimenti (o labbra romboidali (Tav. I, 1 e 4) i quali nei successivi quattro giorni si sviluppano dorsalmente, strisciando sul sottile rivestimento della volta, che viene poco dopo inglobato da esse e quindi si riduce progressivamente in superficie; nel pollo di 9 giorni e nella quaglia di 7, le labbra romboidali appaiono molto sviluppate e vengono in contatto sulla volta, restando separate solo da una stretta listerella del primitivo rivestimento; la fusione dei due ispessimenti laterali è avvenuta nel pollo a 9 $\frac{1}{2}$ giorni e nella quaglia a 8 giorni; in sezioni sagittali mediali, a quest'epoca, l'abbozzo cerebellare è già ispessito, everso, e sulla superficie esterna del *corpus cerebelli* compaiono i primi solchi orizzontali; in sezioni trasversali la porzione mediale dell'abbozzo è ispessita ed a ricordo del punto di saldatura delle labbra romboidali non resta che un solco della superficie ventricolare; durante lo sviluppo delle labbra romboidali inizia il differenziamento dei primi neuroblasti cerebellari (quelli che diverranno i neuroni dei nuclei del tetto); subito dopo la fusione delle labbra, inizia il differenziamento dei grossi neuroni della corteccia cerebellare proliferati dallo strato ventricolare (cellule di Golgi e di Purkinje); poco più tardi inizia il differenziamento e la migrazione degli elementi proliferati dallo strato extraventricolare, i quali diverranno i piccoli neuroni dello strato granulare, quelli dello strato molecolare ed elementi gliali.

In base alle osservazioni finora esposte, risulta che l'abbozzo cerebellare degli Uccelli, come quello degli Anfibi anuri⁽³⁾, si forma per la fusione delle labbra romboidali; pertanto il primitivo rivestimento della volta metencefalica non può esser ritenuto l'abbozzo del cervelletto, bensì una tela che non partecipa alla formazione ed allo sviluppo delle matrici da cui prendono origine i neuroni cerebellari; infatti:

a) prima del 7° giorno d'incubazione, la volta metencefalica è rivestita da una membrana costituita da cellule cubiche, che assumono un aspetto colonnare ai lati (Tav. I, 2) ed anteriormente (Tav. I, 5); la volta diviene pluristratificata in vicinanza del punto d'unione con il mesencefalo (nella lamina anteriore, Tav. I, 8);

(3) G. M. BAFFONI, « Riv. di Neurobiol. », V, 33 (1959).

b) in sezioni sagittali la membrana monostratificata che costituisce la volta metencefalica non presenta che sporadici episodii mitotici; qualche mitosi si osserva con regolarità nel tratto di transizione presso la *commissura cerebellaris*, ma la loro frequenza è simile a quella del *velum medullare anterius* ed inferiore a quella dello strato ventricolare del mesencefalo e del pavimento romboencefalico: pertanto l'attività mitotica di questa zona va messa in rapporto con l'aumento numerico di elementi, necessario a provvedere all'ingrandimento della volta del ventricolo; invece un'attività mitotica molto intensa si osserva sulla superficie della labbra romboidali: dall'inizio della formazione dei due ispessimenti laterali (Tav. I, 3) al momento della loro fusione; essa però persiste ancora dopo che questa è avvenuta (nel pollo fino al 14° giorno e nella quaglia fino al 12°); le differenze nell'attività mitotica tra il primitivo rivestimento della volta e le labbra romboidali sono così marcate che ho ritenuto superfluo procedere a precisarne l'indice mitotico;

c) nella membrana che costituisce la volta metencefalica non ho osservato accenni del differenziamento di cellule nervose, ma solo presenza di alcuni elementi con aspetti di attività secretoria (Tav. I, 2 e 5), come si osserva in altre zone sterili dello strato ventricolare.

In base alle precisazioni riferite, risulta ribadito che l'abbozzo cerebellare va individuato nelle labbra romboidali, le quali sin dal loro primo apparire sono costituite dalle due matrici dei neuroni cerebellari (strato ventricolare ed extraventricolare). Queste osservazioni sono state riportate al fine di precisare e documentare un'asserzione da me precedentemente fatta riferendo sulla morfogenesi cerebellare in Uccelli⁽¹⁾ ed in Mammiferi⁽⁴⁾, asserzione che confermava l'interpretazione di precedenti Autori che si sono occupati dell'argomento (Ingvar⁽⁵⁾, Ariëns Kappers⁽⁶⁾, Larsell⁽⁷⁾ Tello⁽⁸⁾)⁽⁹⁾.

Per quanto riguarda la morfogenesi cerebellare, inoltre, debbo precisare che, nei due Uccelli da me esaminati, alla base della lamina anteriore della volta compare molto precocemente (nel pollo al 4° giorno e nella quaglia al 3°) la *commissura cerebellaris*, costituita da fibra spino-cerebellari e trigeminali, la quale viene a segnare il limite anteriore della regione metence-

(4) G. M. BAFFONI, «Arch. Zool. Ital.», XLI, 1 (1956).

(5) S. INGVAR, «Folia Neurobiol.», XI, 205 (1919).

(6) C. U. ARIËNS KAPPERS, *Die Vergleichende Anatomie des Nervensystems* (Haarlem 1920-1921).

(7) O. LARSELL, «Journ. Comp. Neurol.», LXIII, 65 (1936); LXXXIX, 123 (1948); CVII, 281 (1952); O. LARSELL & R. S. DOW, «Journ. Comp. Neurol.», LXII, 443 (1935).

(8) J. F. TELLO, «Trav. Lab. Rech. Biol. Univ. Madrid», XXXII, 1 (1938).

(9) In un recente lavoro (H. MANELLI e M. SCIALGHI, «Atti Acc. Sci. Ist. Biol. Bologna», ser. 11^a, VI-1959) è stata riesumata la supposizione che l'abbozzo cerebellare impari-
rsale nel Pollo sia presente molto prima della fusione delle labbra romboidali (MESDAG 1909; cit. da ARIËNS KAPPERS, HUBER & CROSBY: *The Comparative Anatomie of the Nervous System of Vertebrates, including Man* - New York, 1935) al 2°-3° giorno d'incubazione; l'esame dei preparati mi porta ad escludere l'esistenza di un abbozzo cerebellare dorsale prima del 9° giorno d'incubazione.

falica ed ad indicare quella zona (immediatamente anteriore) di transizione tra metencefalo e mesencefalo da cui si svilupperà il *velum medullare anterius*; la *commissura lateralis*, costituita dal tratto vestibolo-cerebellare, si osserva in sezioni sagittali laterali solo due giorni dopo l'inizio del sollevamento delle labbra romboidali (6° giorno d'incubazione nella quaglia e 7° nel pollo) nella porzione più caudale dei due ispessimenti laterali; un giorno dopo la comparsa della *commissura lateralis* (quaglia di 7 giorni e pollo di 8), ai lati dei due ispessimenti, sulla superficie esterna si accenna un solchetto che delimita una porzione posteriore (più stretta e sottile) da una porzione anteriore (molto più voluminosa); il giorno dopo il solco si estende medialmente e, appena avvenuta la fusione della labbra romboidali, si rinviene anche sulla linea mediana a costituire il primo solco orizzontale (*fissura postero-lateralis*)⁽¹⁰⁾, il quale separa il lobo flocculo-nodulare dal *corpus cerebelli*. Appena avvenuta la fusione della labbra romboidali, sia nel pollo che nella quaglia, la morfogenesi dei solchi cerebellari diviene molto attiva: già nella quaglia di 8 giorni e nel pollo di 10 giorni sono presenti, oltre alla *fissura postero-lateralis*, i primi quattro solchi del *corpus cerebelli* (*f. secunda*, *f. praepyrimalis*, *f. prima* e *f. posterior superior*) (fig. 1); poco tempo dopo (quaglia di 10 giorni e pollo di 11) compaiono altri cinque solchi (*f. praecentralis*, *f. praeculminata*, *f. intraculminata*, *s. declivalis* e *s. uvularis 1°*) e, dopo ventiquattr'ore ancora, si accenna l'ultimo solco (*s. uvularis 2°*) (fig. 1).

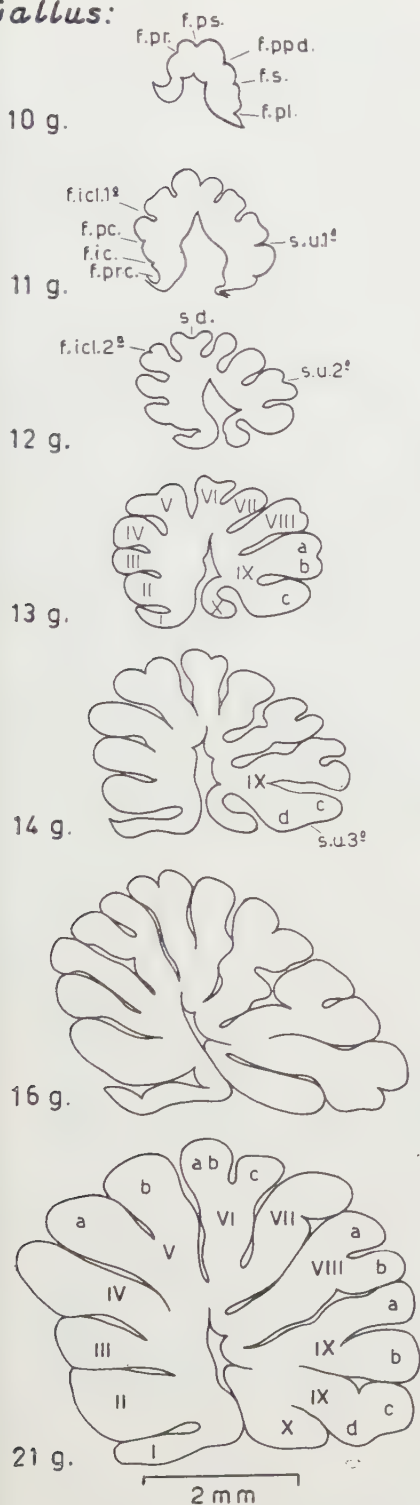
Nella quaglia al 13° giorno d'incubazione e nel pollo al 14°, la morfogenesi di tutti i solchi orizzontali, che dividono la corteccia cerebellare in lobuli, può dirsi compiuta; nei giorni successivi, che precedono la nascita, i solchi diverranno più stretti, la corteccia cerebellare si estenderà maggiormente in superficie ed il ventricolo si ridurrà; questi fatti, però, vanno attribuiti ai processi del differenziamento di neuroblasti e spongiblasti cerebellari.

Al momento della schiusa l'istogenesi cerebellare di quaglia e di pollo è al termine: resta solo un residuo dello strato extraventricolare, rappresentato da un allineamento di elementi, più o meno discontinuo, nel quale si osservano gli ultimi episodi mitotici; tre giorni dopo la nascita lo strato extraventricolare è scomparso.

Nel pulcino neonato, con maggior evidenza che durante lo sviluppo, il cervelletto del pollo presenta alcune differenze rispetto a quello della quaglia: oltre ad un diverso volume, che va messo in rapporto con la differente mole somatica (il pulcino di quaglia pesa circa 5 g. mentre quello di pollo circa 30 g), anche la morfologia dei lobi presenta alcune peculiari diversità: infatti nella quaglia, probabilmente a causa del maggior sviluppo dei nuclei del tetto, il ventricolo è meno sviluppato che nel pollo; inoltre il III *folium* del lobo centrale è assente, mentre il V (*culmen*) ed il VII (*pyramis*) non pre-

(10) Ho seguito la classificazione dei solchi e dei *folia* cerebellari di O. LARSELL & D. G. WHITLOCK (« Journ. Comp. Neurol. », XCVII, 545 (1952)), semplificando alcune abbreviazioni (*f. icul.* = *f. icl.*, *f. sec.* = *f. s.*, *s. uv.* = *s. u.*).

Gallus:



Coturnix:

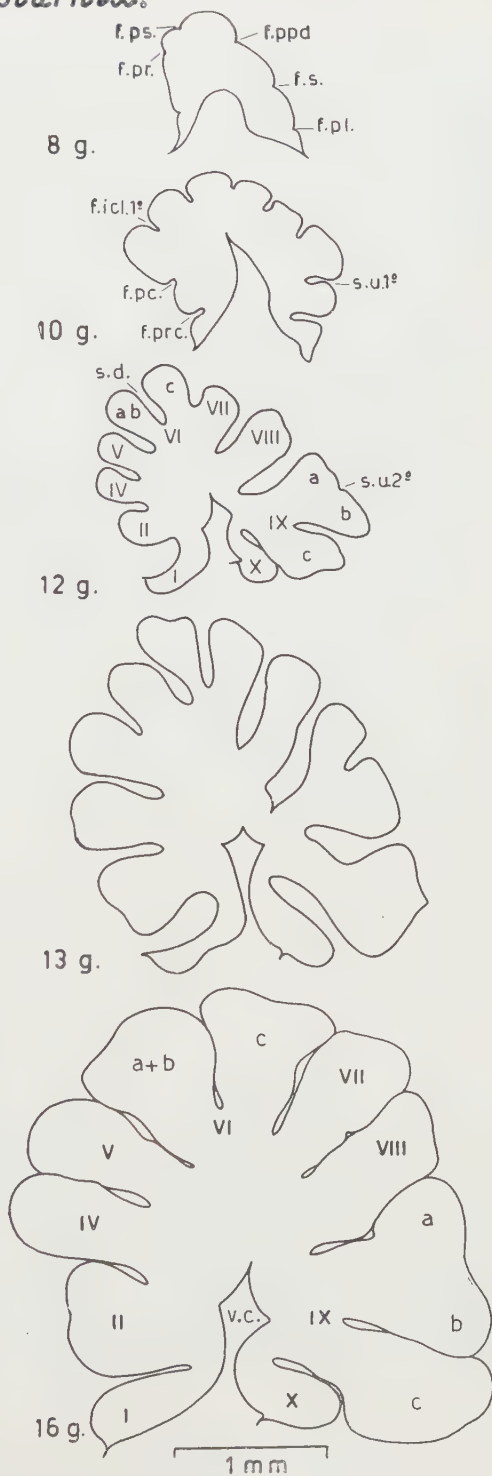


Fig. 1. - Morfogenesi dei solchi cerebellari in due Uccelli a prole precoce con diversa durata di sviluppo (21 giorni in *Gallus*, 16 in *Coturnix*).

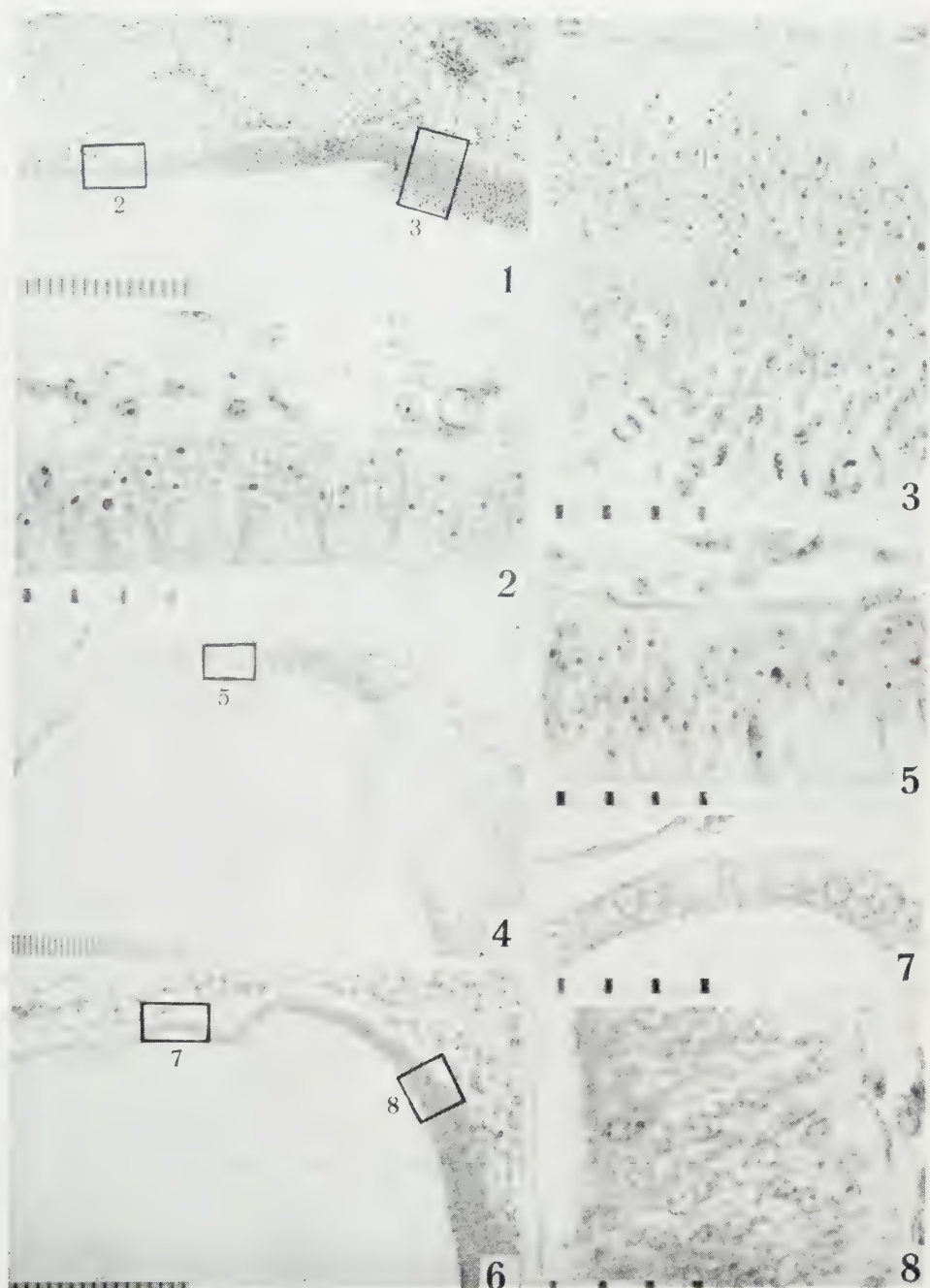
(Disegni di sezioni sagittali mediali, eseguiti alla camera lucida).

sentano segni di duplicatura; in compenso nella quaglia risultano in proporzione più sviluppati il VI (*declive*) e IX (*uvula*) lobulo.

Il significato funzionale di queste differenze, in base all'analisi morfocomparativa, sperimentale e fisiologica (compiuta di recente sul cervelletto degli Uccelli da Whitlock ⁽¹¹⁾), in parte può essere attribuita alla differente taglia corporea ed in parte allo sviluppo dei propriocettori ed esteroettori nelle rispettive aree somatiche dei due Uccelli, e quindi vanno messe in rapporto con il diverso adattamento funzionale.

IN CONCLUSIONE: negli Uccelli l'abbozzo del cervelletto ha un'origine laterale, sviluppandosi dalla piastra alare della regione anteriore del romboencefalo. La morfogenesi cerebellare, nei due Uccelli a prole atta da me esaminati, inizia pressapoco alla stessa epoca (4° giorno d'incubazione nella quaglia e 5° nel pollo), procede con la stessa velocità e quindi si compie nello stesso periodo (termina nella quaglia di 12 giorni e nel pollo di 13); alla nascita (16° giorno d'incubazione nella quaglia e 21° nel pollo) il cervelletto di entrambi gli Uccelli è al termine del suo sviluppo; a differenza della morfogenesi, l'istogenesi cerebellare ha un diverso ritmo; più lento nel pollo (ove si compie in 12 giorni) che nella quaglia (in 8 giorni).

(11) D. G. WHITLOCK, « Journ. Comp. Neurol. », XCVII, 567 (1952).



1, sezione sagittale laterale in quaglia al 4° giorno d'incubazione; 2, particolare della volta; 3, particolare delle labbra romboidali; 4, sezione sagittale laterale di quaglia al 5° giorno d'incubazione; 5, particolare della volta; 6, sezione sagittale mediale di pollo al 4° giorno d'incubazione; 7, particolare della volta; 8, particolare della lamina anteriore.
(Sanfelice; ematossilina-ferrica. Ogni intervallo delle scale = 10 μ).

Biologia. — *La formazione di cellule germinali negli Anfibi anuri dopo distruzione di blastometri vegetativi della blastula* ^(*). Nota di GIOVANNA FISCHIAROLO, presentata ^(**) dal Socio G. COTRONEI.

Le ricerche concernenti l'origine delle cellule germinali negli Anfibi, e il meccanismo causale della formazione delle gonadi sono abbastanza numerose. Bonoure [1], in seguito a irradiazione con R.U.V. del polo vegetativo di uova di Anuri all'inizio dello sviluppo, ha ottenuto individui provvisti di gonadi ma queste prive, o con numero ridotto, di cellule germinali. Questo effetto sarebbe da attribuire al fatto, messo in evidenza dallo stesso autore, che al polo vegetativo dell'uovo ancora indiviso si troverebbe localizzato un plasma singolare, responsabile della determinazione delle cellule germinali; questo plasma, durante la segmentazione, verrebbe distribuito elettivamente ad alcune cellule, le quali, diverrebbero, poi, le cellule germinali. Secondo lo stesso autore le cellule fornite di tale « plasma germinale », sarebbero localizzate, nella blastula, nella parte centrale del pavimento del blastocoele. Ciò potrebbe essere spiegato ammettendo un movimento di introgressione da parte dei blastomeri del polo vegetativo quale fu illustrato, con l'impiego delle marche colorate, da Schechtman [2], Nicholas [3] e Nieuwkoop [4] ⁽¹⁾. Ricerche di Monroy [6], consistenti nella asportazione del pavimento dell'archenteron, in neurula di *Discoglossus*, confermerebbero questi dati: il Monroy, infatti, ha ottenuto embrioni sterili. Le cellule germinali sarebbero, dunque, nella neurula, localizzate nell'entoderma ventrale; da qui migrerebbero nella sede definitiva.

D'altra parte Nieuwkoop [4] negli Urodeli (*Amblystoma mexicanum*) eliminando circa un terzo di plasma vegetativo dalle uova appena fecondate, ha ottenuto animali con gonadi provviste di cellule germinali: secondo l'autore il plasma vegetativo non sarebbe dunque essenziale alla loro formazione.

Le recenti ricerche di Blackler [7] hanno convalidato le osservazioni di Bonoure [1]: secondo tale autore il determinante germinale compare subito dopo la fecondazione alla superficie dell'emisfero vegetativo, e subisce poi l'ingressione già descritta da Schechtman [2].

La questione dell'origine delle cellule germinali è, infine, resa ancora più complicata a causa delle recenti ricerche di Kotani [8] secondo cui, negli Urodeli, le cellule germinali potrebbero avere origine anche da cellule ectodermiche.

Le divergenze diverse ora citate hanno suggerito i presenti esperimenti.

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Zoologia della Università di Palermo, sotto la Direzione del prof. G. Reverberi.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) Un lavoro più recente di BALLARD [5] ha messo però in dubbio una introgressione così limitata e localizzata.

ESPERIMENTI E RISULTATI.

Gli esperimenti consistettero nella eliminazione della maggior parte delle cellule dell'emisfero vegetativo in blastule iniziali: come materiale fu usato *Discoglossus pictus*. Con un ago fu, prima, fatta, attraverso la membrana vitellina, una larga breccia nell'emisfero vegetativo; quindi fu operata una forte pressione laterale: si ebbe così rottura di cellule e fuoriuscita di materiale vitellino per un 30-40 % del volume dell'uovo. In conseguenza dell'operazione le uova si afflosciarono, ma dopo qualche ora riacquistarono la forma sferica e iniziarono il rimargino della ferita.

Furono eseguite in totale 120 operazioni: alcuni embrioni non rimarginarono la ferita e andarono in disfacimento. Un'altra parte proseguì nello sviluppo, ma al terzo o quarto giorno si ebbe alta mortalità.

Solo 19 degli embrioni operati non mostrarono alcuna anomalia e furono portati alla metamorfosi; a quest'epoca furono dissezionati e le gonadi esaminate *in vivo*. Successivamente le gonadi furono fissate ed esaminate in sezione dopo i comuni trattamenti istologici.

a) *Esame in toto*. - Gli animali metamorfosati non mostrarono, all'esame, differenze notevoli rispetto ai controlli; in genere le loro dimensioni risultarono normali: si ebbe solo qualche esemplare più piccolo. Alla dissezione il loro tubo digerente apparve quasi sempre di lunghezza normale; in qualche caso fu osservato un avvolgimento disordinato delle spire intestinali.

Per quanto concerne le gonadi nei 19 esemplari studiati, in 15 casi esse risultarono essere dei testicoli.

Solo 4 individui presentarono ovari.

In comparazione con le gonadi dei controlli non fu notata differenza.

b) *Esame in sezione*. - L'esame dei testicoli degli animali derivati dalle blastule operate non presentò nulla di anomalo. La loro struttura si rivelò del tutto normale; numerosi gli spermatogoni presenti. Anche gli ovari si presentarono di aspetto normale, con grossi ovociti dal nucleo vescicoso e ben evidente. Ovociti più piccoli furono notati nella zona periferica; talvolta, in tale zona, si notano anche ovogoni in meiosi.

CONCLUSIONI.

Come detto, le ricerche di Bonoure [1] e di Monroy [6] portano a ritenere che le cellule germinali degli Anfibi anuri abbiano origine dall'entoderma, da dove poi migrerebbero nella sede definitiva.

Nelle esperienze qui descritte, gran parte delle cellule dell'emisfero vegetativo della blastula vennero però distrutte; ciononostante si ebbero gonadi con un numero normale di gonociti.

Questo risultato potrebbe spiegarsi o ammettendo che nella operazione non furono eliminate tutte le presuntive cellule germinali, o ammettendo

che le cellule germinali possano originarsi, almeno in epoche precoci dello sviluppo, da cellule entodermiche qualsiasi. Questa ipotesi è la più soddisfacente, e s'accorderebbe con i risultati di Monroy. Le operazioni di questo autore furono condotte allo stadio di neurula; è probabile che a questo stadio relativamente tardivo dello sviluppo le cellule entodermiche abbiano il loro destino fissato irrevocabilmente e che la capacità di dare origine a cellule sessuali sia limitata unicamente alle cellule del pavimento dell'intestino.

Un risultato che merita di essere sottolineato, in questi esperimenti, è rappresentato dal fatto che dei 19 individui esaminati 15 risultarono maschi e 4 femmine. È da notare che in *Discoglossus pictus* non ci sono razze « indifferenziate » come in altri Anuri.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] BONOURE L., «C. R. Acad. Paris», 204, 1837 (1937); BONOURE L., AUBRY R. et HUCK M. L., «J. Embryol. Exp. Morph.», 2, 245 (1954).
- [2] SCHECHTMAN A. M., «Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.», 32, 1072 (1934); «Science», 85, 222 (1937).
- [3] NICHOLAS J. S., «J. Exp. Zool.», 100, 265 (1945).
- [4] NIEUWKOOP P. D., «Arch. Néerl. Zool.», 8, 1 (1946).
- [5] BALLARD W. W., «J. Exp. Zool.», 129, 77 (1955).
- [6] MONROY A., «Arch. It. Anat. Embr.», 41, 368 (1939).
- [7] BLACKLER A. W., «J. Embryol. Exp. Morph.», 6, 491 (1958).
- [8] KOTANI M., «J. Inst. Polytech. Osaka Univ.», 8 145 (1957); «J. Inst. Polytech. Osaka Univ.», 9, 195 (1958).

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Anziano Crocco chiede di essere dispensato dall'assumere la presidenza e delega, a tale ufficio, il Collega Cassinis, che lo segue nell'ordine di anzianità.

Il Socio Anziano Cassinis è dolente di dover comunicare che il Presidente Giordani non è potuto intervenire, per ragioni di salute, alla presente adunanza e, a nome della Classe e suo personale, formula per il Presidente stesso i più fervidi voti augurali.

Il prof. Cassinis dà quindi notizia della morte dei Colleghi Corradino Mineo e Gilberto Rossi, deceduti rispettivamente il 15 e il 20 marzo del corrente anno.

Corradino Mineo, Socio Nazionale della Categoria II (Sezione Geodesia e Geofisica), fu Presidente dell'Accademia delle Scienze di Palermo e Professore emerito di quella Università, ove tenne gli insegnamenti della Geodesia e dell'Astronomia. Cultore eminente della Geodesia teoretica, trattò molti importanti problemi riferentisi soprattutto alla Geometria differenziale e alla teoria meccanica dei pianeti.

Gilberto Rossi, Socio Nazionale della Categoria V (Sezione Fisiologia), fu allievo di Giulio Fano a Firenze e iniziò le sue ricerche con studi sulle proteine e sulla viscosità e la tensione superficiale di soluzioni colloidali, elaborando un metodo personale che segnò un notevole progresso su quelli dell'epoca. Successore del Fano nella cattedra di Firenze, si dedicò in particolare allo studio della fisiologia del cervelletto e della funzione labirintica, creando, nel suo Istituto, un centro di studi molto attivo ed apprezzato.

Il Socio Anziano Cassinis si rende interprete del profondo cordoglio della Accademia tutta per la scomparsa dei due insigni Colleghi.

Il prof. Cassinis comunica che, nel decimo anniversario della morte del compianto Socio prof. Amedeo Herlitzka, Direttore dell'Istituto di Fisiologia dell'Università di Torino, la vedova Signora Franca Herlitzka ha inviato all'Accademia un cenno riassuntivo della attività scientifica del Consorte ed alcuni estratti dei suoi lavori.

Il Presidente Giordani ha già provveduto a ringraziare la Signora e ad assicurarle che le pubblicazioni da Lei inviate sarebbero state presentate nell'odierna seduta.

Il prof. Cassinis, mentre assolve tale compito, eleva un pensiero di reverente omaggio alla memoria del grande scienziato che l'Accademia si onora di aver annoverato tra i suoi più illustri Soci.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio Picone presenta il II volume di Memorie dell'Associazione per le ricerche di Geometria applicata, istituitasi in seno alla Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Tokyo, con le seguenti parole:

« Nella seduta del 19 aprile del 1958 ebbi l'onore di presentare all'Accademia il 1° Volume, inviato in omaggio all'Accademia stessa, nel quale erano raccolte le memorie, uscite durante il triennio 1951-1954, dovute ai componenti l'*Associazione per le ricerche di Geometria applicata*, istituitasi in seno alla Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Tokyo.

« Ho l'onore di presentare oggi l'omaggio del II Volume di memorie della stessa Associazione, apparse durante il quadriennio 1954-1958. Esso non è meno poderoso del primo e, come questo, espone importanti ricerche per l'applicazione allo studio dei fenomeni dell'elettromagnetismo, dell'elasticità e plasticità dei solidi, delle più elevate teorie moderne di Geometria, di Algebra e di Analisi ».

Il Socio Anziano Cassinis ringrazia il Collega Picone e comunica poi che è uscito il Fascicolo N. 1 (gennaio 1960) dei Rendiconti e che è già impaginato il fascicolo N. 2.

Il Segretario Accademico presenta le opere inviate in omaggio all'Accademia, mettendo in particolare evidenza il « Trattato di Botanica », in due volumi, del Collega Cappelletti, edito dall'U.T.E.T. nel 1959, ed altre ventidue pubblicazioni del predetto Socio su argomenti vari.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci Cotronei, D'Ancona, G.B. Dal Piaz, Perucca, Pensa, Cambi, Quilico (anche per il Collega Natta), Chisini, Picone (per il Collega Amerio), Sergi, Cassinis (per il Collega Margaria), Rossi-Fanelli e Stefanelli.

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

CAMBI L. e DUBINI PAGLIA E. – Complessi idrazinici del rodio. – Nota I. – Cianuri idrazinici (pres. dal Socio L. CAMBI).

NATTA G., PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M. e ZAMBELLI A. – Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica (pres. dal Socio G. NATTA).

AJELLO T., PIOZZI F., QUILICO A. e SPRIO V. – Attrattilina e attrattiligenina (pres. dal Socio A. QUILICO).

SERGI S. – Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neandertaliano Circeo I.

ROSSI-FANELLI A., OLIVO F., FASELLA P. e RIVA F. – Determinazione della Trifosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato (pres. dal Corresp. A. ROSSI-FANELLI).

AMERIO L. – Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spazio hilbertiano (pres. dal Socio M. PICONE).

GRAZIADEI P. – Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di *Sepia officinalis* (pres. dal Socio A. PENSA).

ZIN G. - Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota III (pres. dal Socio E. PERUCCA).

Il Socio Picone presenta la Memoria della dott. Halina Milicer Gruzewska, dal titolo « Recherches sur les propriétés de la solution du système parabolique d'équations ».

Per l'esame della suddetta Memoria è nominata una Commissione composta dallo stesso prof. Picone e dai Colleghi Miranda e Sansone.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 9 aprile 1960

- BIRTI Margherita. — Vedi: CAPPELLETTI Carlo e BIRTI Margherita.
- CAPPELLETTI Carlo. — *L'acqua contenuta nei vegetali e formule usate per indicarla*. Estr. da «Annali di Botanica», vol. XXIV, fasc. 3.
- *Le attuali stazioni di «Ruta Patavina L.» nei Colli Euganei e sulla precarietà della loro esistenza*. Estr. da «Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti», anno accademico 1956-57, Classe di Scienze Matematiche e Naturali, t. CXV.
- *Commemorazione dell'Accademico Sen. Prof. dott. Oreste Mattiolo*. Estr. da «Annali dell'Accademia di Agricoltura di Torino», vol. XC, 1947-48.
- *Fecundazioni intrastilari ed azioni ormoniali in «Lilium candidum L.»* Estr. da «Memorie della Accademia Patavina SS. LL. AA.», Classe di Scienze Matematiche e Naturali, vol. LXVIII, 1955-56.
- *Giuseppe Gola (1877-1956)*. Estr. da «Annali di Botanica», vol. XXV, fasc. 1-2.
- *Giuseppe Gola (1877-1956). Cenni commemorativi*. Estr. da «Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino», vol. XCHII, 1958-59.
- *La nutrizione minerale delle piante*. Genova . . ., Società Anonima Editrice Dante Alighieri (Albrighi Segati e C.), 1947. Pp. 234, in-8° (I libri dell'Agricoltore. Manuale e Testi di Agricoltura Moderna, 24).
- *Gli orti botanici nella loro funzione storica per la diffusione del sapere*. Estr. dal volume: «Il diritto dell'uomo al sapere e al libero uso di esso».
- *Processi collaterali interessanti la riproduzione nei vegetali*. Estr. da «Atti dell'Accademia di Agricoltura, Scienze e Lettere di Verona», s. 6^a, vol. VII, 1955-56.
- *Réactions secondaires dans les processus de pollinisation*. S. n. t. (80^e Congrès des Sociétés Savantes, Section des Sciences, 1955).
- *Ricerche biologiche sul «Lilium candidum L.»*. Pinerolo, Tip. G. Alzani, s. d. Pp. 52, in-8° (Istituto Botanico dell'Università di Torino).
- *Ricerche biologiche sul «Lilium candidum L.»*. *Il ricambio nello stelo fiorifero e nelle foglie durante il ciclo antesico*. Estr. da «Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti», anno accademico 1955-56, Classe di Scienze Matematiche e Naturali, t. CXIV.
- *Ricerche fisiologiche sulla simbiosi nelle orchidee*. Pinerolo, Tip. G. Alzani, s.d. Pp. 76, in-8° (Istituto Botanico dell'Università di Torino).
- *Ricerche sui fusti. I fusti possono raccorciarsi?* Estr. da «Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino», vol. LXXVIII, 1942-43.
- *Ricerche sull'accorciamento dei fusti*. Nota II. Estr. da «Nuovo Giornale Botanico Italiano», n. s., vol. LII, 1945.
- *Ricerche sulle variazioni giornaliere dell'acqua nelle piante alpine in relazione alla quota e alla stazione*. Estr. da «Nuovo Giornale Botanico Italiano», n. s., vol. LX, 1953.
- *Sulla germinazione dei semi di «Capparis spinosa L.»*. Estr. da «Nuovo Giornale Botanico Italiano», n. s., vol. LIII, 1946, n. 1-2.
- *Sulle grandi divisioni sistematiche dei vegetali. Il valore sistematico del disseminulo*. Estr. da «Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti», anno accademico 1957-58, Classe di Scienze Matematiche e Naturali, t. CXVI.
- *Trattato di botanica*. 1^a ed. Vol. I: *Morfologia-Fisiologia-Fitogeografia*; vol. II: *Sistematica*. Torino, Unione Tipografico-Edi-

- trice Torinese, 1959. Voll. 2, in-8°, con figg.
- CAPPELLETTI Carlo e BIRTI Margherita. — *Prospero Alpino nel quarto centenario della sua nascita*. Estr. da «Nuovo Giornale Botanico Italiano», n. s., vol. LXI, 1954.
- e COVA Valeria. — *Culture di tessuti vegetali*. Estr. da «Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino», vol. LXXXVI, LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX, LXXXX, 1941-47.
- e TAPPI G. — *Sulla costituzione chimica del cemento pollinico di «Lilium candidum L.»*. Pinerolo, Tip. G. Alzani, s.d. Pp. 4, in-8° (Istituto Botanico dell'Università di Torino - Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Torino).
- COVA Valeria. — Vedi: CAPPELLETTI Carlo e COVA Valeria.
- HARBAUGH John W. — *Small scale cross-lamination in limestones*. Estr. da «Journal of Sedimentary Petrology», 1959, marzo.
- HERLITZKA Amedeo. — [Pubblicazioni]. Volume miscellaneo (37 estratti).
- HOOPER Kenneth. — *The genus operculina in Australia. A literature survey: 1826-1958*. Ottawa, Carleton University, Department of Geology, 1959. Pp. 6, in-4° (Geological Paper, vol. LIX, 1) (In litografia).
- *The marine tertiary rocks of Binneringi at the North end of lake Cowan, Western Australia*. Ottawa, Carleton University, Department of Geology, 1959. Pp. 13, in-4°, con 1 tav. (Geological Paper, vol. LIX, 3) (In litografia).
- ISTITUTO IDROGRAFICO DELLA MARINA. — *Bussola in servizio nella marina militare*. 2ª ed. Genova, Tipo-Litografia dell'Istituto Idrografico della Marina, 1959. Pp. 91, in-8°, con figg.
- KONDO Kazuo. — Vedi: *Raag Memoirs of the Unifying Study of Basic Problems in Engineering and Physical Sciences by means of Geometry*.
- LATHE G. H. — *Defective molecules as a cause of disease*. An inaugural lecture... Leeds, Leeds University Press, 1960. Pp. 24, in-4°.
- MULLER Siemon Wm. — *Korobkov's Proposal of a New Morphologic Entity, «forma accommodata»*, in *Mollusca*. Estr. da «Systematic Zoology», vol. VII, 1958, n. 2.
- PARK Charles H., Jr. — *The origin of hard hematite in itabirite*. Estr. da «Economic Geology», vol. LIV, 1959, n. 4.
- Raag Memoirs of the Unifying Study of Basic Problems in Engineering and Physical Sciences by means of Geometry*. Vol. II. Edited by Kazuo Kondo. Tokyo, published for the Research Association of Applied Geometry by Gakujutsu Bunkensha Fukyu-Kai, 1958. Pp. XIII-589, in-8°, con figg.
- SHERBY Oleg. — *Creep of Polycrystalline Alpha and Beta Thallium*. Estr. da «Transactions of the Metallurgical Society of Aime», 1958, ottobre.
- TAPPI G. — Vedi: CAPPELLETTI Carlo e TAPPI G.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 14 maggio 1960

Presiede il Socio anziano GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Geometria algebrica. — *Sopra una relazione fondamentale fra taluni importanti caratteri di una varietà algebrica.* Nota ^(*) del Socio FRANCESCO SEVERI ^(**).

Nel 1909 ⁽¹⁾ diedi la relazione ⁽²⁾ di cui voglio parlare nella presente Nota. Essa nacque in seguito ad una felice intuizione, le cui origini si trovano in *Fondamenti I*, nn. 32, 33, 34. L'autore scriveva in proposito:

«La dimostrazione (della relazione, che davo nel 1909) si otterrà indubbiamente attraverso difficoltà gravissime, introducendo molti elementi e sviluppandone altri che oggi (1909) esistono soltanto in germe nella teoria delle funzioni algebriche di più variabili».

E infatti la dimostrazione fu data soltanto nel 1954 (cioè 45 anni dopo!) dal mio geniale allievo giapponese Kodaira ⁽³⁾, facendo uso di parecchi stru-

(*) Presentata nella seduta del 14 maggio 1960.

(**) Questo lavoro è parallelo ad un altro, dedicato al mio amico René Garnier della Sorbona e dell'Istituto di Francia, che sarà pubblicato in francese nel « Journal de Liouville » in occasione del giubileo scientifico del sig. Garnier, fedele e sagace cultore delle dottrine del nostro comune Maestro Emile Picard, che hanno posto tanti solidi pilastri della geometria algebrica (ed in particolare di quella italiana).

(1) *Fondamenti per la geometria sulle varietà algebriche* (« Rend. del Circolo Matematico di Palermo », 1909) citato nel seguito come *Fondamenti I*.

(2) Per le indicazioni bibliografiche su questa relazione e sulle questioni collegate, rinvio al vol. III del mio trattato *Geometria dei sistemi algebrici* (Roma, Ed. Cremonese, 1959), p. 274.

(3) *Some results in the transcendental theory of algebraic varieties* (« Annals of mathematics », 1954, p. 91). Ved. anche KODAIRA-SPENCER, *On arithmetic genus of algebraic varieties* (« Proc. Mat. Acad. of sc. U.S.A. », 1953).

menti analitico-topologici, creati, l'uno dopo l'altro, nella prima metà del XX secolo, quali le forme differenziali esterne (Poincaré; Cartan; Severi; Kähler) gl'integrali armonici (Hodge), le varietà kähleriane, gli spazi fibrati e i fasci (stacks) (Leray) e la teoria delle correnti (De Rham). Qui espongo, dopo poco meno di mezzo secolo, di riflessioni in proposito, la prima dimostrazione della relazione, sul terreno classico della geometria algebrica italiana.

1. Prenderemo le mosse dal teorema seguente, che estende alle varietà un teorema classico di Enriques-Picard sulle superficie:

Sia A una ipersuperficie ordinaria⁽⁴⁾, sulla varietà V_d che studiamo. Orbene, il sistema canonico $|AA'|$, segato su A dal suo sistema aggiunto $|A'|$, non è completo, e la sua deficienza δ è uguale al numero i_{d-1} delle forme differenziali di prima specie, indipendenti, che esistono su V_d .

La dimostrazione poggia su tre teoremi *a)*, *b)*, *c)*, le dimostrazioni dei quali si trovano in una Memoria precedente⁽⁵⁾. Eccone gli enunciati:

TEOREMA *a)* (n. 3 della Memoria precedente, citata in⁽⁵⁾). - Se q_d, q_{d-1} sono le due ultime irregolarità di V_d , si ha:

$$(1) \quad q_d + q_{d-1} = \delta + \sigma$$

dove δ è la deficienza del sistema canonico $|AA'|$ e σ è la sovrabbondanza, o irregolarità, del sistema $|A'|$ (e cioè del sistema completo che contiene $|A'|$, sempre che questo sistema non sia regolare.

Dal teorema *a)* si deduce subito che:

a') La penultima irregolarità q_{d-1} di V_d è un invariante relativo di V_d (q_{d-1} è cioè invariante rispetto ad ogni trasformazione birazionale regolare di V_d , una trasformazione birazionale, essendo detta regolare, quando è biunivoca senza eccezioni).

E infatti in una trasformazione regolare il rapporto di aggiunzione fra un sistema $|A|$ su V_d ed il suo aggiunto $|A'|$ non varia, epperò la deficienza δ della serie $|(AA')|$ è costante; quanto a σ , si riconosce subito che pure non cambia per una trasformazione birazionale regolare di V_d , essendo essa differenza fra dimensione effettiva e dimensione virtuale di $|A'|$, ambedue invarianti relativi della varietà. Analoga conclusione si ha dunque per q_{d-1} atteso che $q_{d-1} = \delta + \sigma - q_d$ e q_d è un invariante assoluto di V_d .

Com'è ben noto, l'irregolarità q_d di V_d è data da

$$q_d = P_g^d - P_a^d$$

(4) Ricordiamo (ved. vol. III, p. 277 del nostro trattato citato in⁽¹⁾) che un'ipersuperficie o una varietà di dimensione qualunque A di V_d è detta *ordinaria* (ved. anche l'aggiunta alla fine della Memoria citata in⁽⁵⁾) quando il numero delle forme differenziali di prima specie, linearmente indipendenti, che esistono su A , è uguale al numero delle forme analoghe esistenti su V_d .

(5) Ved. F. SEVERI, *Fondamenti per la geometria sopra una varietà algebrica*. - VI Contributo: *Ulteriori proprietà fondamentali delle irregolarità* («Annali di Matematica», 1960 vol. giubilare in onore di G. Sansone).

dove P_g^d, P_a^d sono rispettivamente il genere geometrico e aritmetico di V_d ⁽⁶⁾. Analogamente si ha $q_{d-1} = P_g^{d-1} - P_a^{d-1}$.

TEOREMA *b)*. — *Se A è una varietà ordinaria, ogni forma di prima specie nulla su A è anche nulla su tutta la varietà V_d .*

La dimostrazione è una conseguenza banale della definizione di varietà ordinaria (vol. III, p. 277).

TEOREMA *c)* (n. 5 della Memoria citata in ⁽⁵⁾). — *La condizione necessaria e sufficiente perché un integrale $(d-1)$ -uplo su V_d*

$$(2) \quad J = \int \frac{P(x_0, x_1, \dots, x_d)}{f_{x_d}} dx_0 dx_1, \dots, dx_d$$

abbia tutti i suoi periodi nulli è che la traccia su A dell'integrale J , ossia il gruppo canonico determinato da J su A , non appartenga al sistema $|(AA')|$.

Nella formula (2), x_0, x_1, \dots, x_d sono le coordinate d'un punto di V_d (dello spazio S_{d+1}); x_0, x_1, \dots, x_{d-1} sono riguardate quali variabili indipendenti, mentre x_d è funzione algebrica di x_0, x_1, \dots, x_{d-1} definita dalla equazione $f(x_0, x_1, \dots, x_d) = 0$ di V_d ; $P = 0$ è un'ipersuperficie aggiunta di V_d , d'un ordine sufficientemente elevato, perché l'ipotesi del teorema possa essere soddisfatta.

Dal teorema *c)* si deduce il teorema:

c') Se A è un'ipersuperficie ordinaria di V_d , il sistema $|A'|$ sega su A un sistema non completo canonico $|(AA')|$ avente la deficienza uguale al numero q_{d-1} delle forme di prima specie non nulle su A , indipendenti, esistenti su V_d e in conseguenza su A .

E infatti, il teorema *c)* esprime che, se ω è una forma qualunque non nulla di prima specie, esistente su V_d , la sua traccia su A è una forma $\bar{\omega}$ non nulla, ché altrimenti, a causa del teorema *b)*, ω sarebbe nulla su V_d , contrariamente alla nostra ipotesi.

Per la stessa ragione, non esiste alcuna combinazione lineare a coefficienti costanti, non tutti nulli, delle forme ω , che sia nulla su A . Ne segue che le i_{d-1} tracce su A delle i_{d-1} forme non nulle indipendenti, esistenti su V_d , sono indipendenti e, a causa di *c)*, esse non appartengono al sistema deficiente $|(AA')|$. La deficienza del sistema $|AA'|$ dunque è $\delta = i_{d-1}$; e il teorema è dimostrato.

2. *Dimostrazione della relazione fondamentale nel dominio classico.* — Siamo ora in grado di stabilire la relazione fondamentale

$$(3) \quad q_d + q_{d-1} = i_{d-1}^{(7)}.$$

(6) Vol. III, pp. 163, 174.

(7) Una dimostrazione della (3) si trova pure nella Memoria citata in ⁽⁵⁾ ma tale dimostrazione si basa su di un postulato (il postulato *a*) del n. 8 della stessa Memoria) mentre quella qui esposta è autonoma in sé. In virtù di *a')*, la penultima irregolarità di V_d è uguale alla penultima irregolarità della originaria V_d .

Indicheremo con lo stesso simbolo V_d un modello proiettivo della varietà V_d , da cui prendemmo le mosse, nella ipotesi che la sezione iperpiana della nuova V_d sia l'ipersuperficie A equivalente a un multiplo lE d'una sezione iperpiana E della V_d , data originariamente.

Allora, poiché per il sistema $|A'|$ è $\delta = i_{d-1}$ (teorema c') e poiché si ha inoltre $\sigma = 0$ ⁽⁸⁾, ne concludiamo relativamente alla nuova varietà V_d considerata che:

$$q_d + q_{d-1} = i_{d-1}$$

cioè la relazione (3).

3. Ricordiamo ora la seguente relazione di Severi-Kodaira che si tratta di dimostrare

$$(4) \quad P_a = i_d - i_{d-1} + i_{d-2} + \dots + (-1)^{d-1} i_1,$$

dove P_a è il genere aritmetico di V_d e i_s ($s = 1, 2, 2, \dots, d$) è il numero delle forme differenziali indipendenti di prima specie di grado s , $s = 1, 2, \dots, d$, che appartengono a V_d ⁽⁹⁾.

Dalla (3) scritta sotto la forma

$$q_{d-1} = i_{d-1} - q_d$$

si ha in primo luogo che q_{d-1} è un invariante assoluto, dato che i_{d-1} , q_d sono invarianti di V_d per ogni trasformazione della varietà.

Poiché poi $i_d = P_g^d$ è il numero delle forme indipendenti di grado d , applicando la (2) all'ipersuperficie A' e alle ipersuperficie A^2, A^3, \dots caratteristiche del sistema $|A|$, tenuto conto che queste varietà caratteristiche si trovano, per ciò che concerne l'applicazione della relazione fondamentale (2) rispettivamente all'interno delle varietà A, A^2, \dots , nella stessa situazione in cui trovasi A all'interno di V_d , si ottiene il sistema di relazioni:

$$(5) \quad \begin{cases} i_d = P_g^d \\ q_d + q_{d-1} = i_{d-1} \\ \dots \dots \dots \\ q_s + q_{s-1} = i_{s-1} \\ \dots \dots \dots \\ q_2 + q_1 = i_1 \\ q_1 = 0. \end{cases}$$

(8) Il teorema di regolarità del sistema $|A'| = |(lE)'|$ (l abbastanza grande) si trova al n. 9, p. 13, della Memoria *Fondamenti I* (1909) dell'autore. Questo teorema è anche una conseguenza del teorema che E. Marchionna chiama *teorema di regolarità* di Severi-Zariski (loc. cit. in ⁽¹⁾, vol. III, p. 411).

(9) Ved. vol. III, p. 274.

L'ultima esprime la regolarità d'una curva qualunque tracciata su V_d .

Facendo la somma alternata delle relazioni precedenti, e cioè la somma delle relazioni stesse, dopo aver moltiplicato per -1 i due membri di ognuna di quelle di posto pari, ricordato ancora una volta che $q_d = P_g^d - P_a^d$, le (5) ci danno subito la (4), che risulta così dimostrata nel dominio classico.

OSSERVAZIONE. — Dalle (5) deducesi inoltre che *ogni irregolarità di V_d è un invariante assoluto per ogni trasformazione birazionale di V_d .*

4. *Una definizione generale delle irregolarità d'una varietà.* — Termineremo dando una definizione molto generale ed elegante delle irregolarità di di ogni dimensione della V_d considerata.

A questo scopo occorre considerare le *sottovarietà ordinarie* W_k di dimensione qualunque ($k \leq d-1$) di V_d .

Si dimostra subito, a proposito d'una tale W_k , l'estensione seguente del teorema *b*), conseguenza immediata della stessa definizione di varietà ordinaria.

TEOREMA *d*). — *Non può esistere alcuna forma differenziale di prima specie e di un grado qualsiasi, nulla sopra una sottovarietà W_k di V_d , senza che essa non sia nulla su tutta la V_d .*

Indichiamo ora con $i_1, i_2, \dots, i_{d-1}, i_1, i_2, \dots, i_{k-1}$ il numero delle forme di prima specie indipendenti rispettivamente di grado $1, 2, \dots, d-1, 1, 2, \dots, k-1$, che appartengono a V_d e (per definizione) a una sottovarietà W_k , ordinaria, di V_d . Allora le irregolarità di dimensione k di W_k e V_d sono espresse simultaneamente ⁽¹⁰⁾ da

$$(6) \quad q_k = i_k - i_{k-1} + \dots + (-1)^{k-1} q_1.$$

Si arriva così in conclusione al

TEOREMA *e*). — *L'irregolarità a k dimensioni d'una varietà V_d può essere definita come l'ultima irregolarità d'una sottovarietà ordinaria di dimensione k , tracciata su V_d ⁽¹¹⁾.*

(10) Vol. III, p. 277.

(11) Le considerazioni induttivo-intuitive che l'autore espose nel 1909 nei *Fondamenti I* (n. 14 per $d=3$ e n. 32 per d qualunque) avevano lo scopo di arrivare a una definizione semplice delle irregolarità, come quella data dal teorema *e*). Si osserverà che l'uso che abbiamo fatto della relazione (4), per arrivare alle (6), che costituiscono lo strumento essenziale per il confronto delle irregolarità di dimensione k di W_k e di V_d , non esce dal dominio classico, dato che abbiamo dimostrato la (4) in tale dominio e che solo sulla (4) poggia la deduzione delle (6).

Rinvio alla p. 377 del vol. III, dove possono leggersi talune considerazioni dirette a porre il problema di conferire un carattere topologico alla definizione delle irregolarità. Si può, per un primo assaggio, pensare al carattere topologico di P_g^d (Hodge) e di P_a^d (Zappa) perché ne segue che $q_d = P_g^d - P_a^d$ ha un definito significato topologico e da ciò discende senz'altro la dimostrazione del post. *a*) (n. 8 della Memoria citata in (5)) e della conseguenza trattane nello stesso n. 8 circa l'espressiva ed elegante *definizione topologica* delle irregolarità, data nello stesso luogo.

Analisi matematica. — *Sur la convergence de certaines séries de facultés.* Nota (*) del Socio straniero NIELS ERIK NØRLUND.

1. Dans un Mémoire récent [3] nous avons considéré l'équation différentielle

$$(1) \quad (\vartheta - \gamma_1)(\vartheta - \gamma_2) \cdots (\vartheta - \gamma_n) y(z) - z(\vartheta + \alpha_1)(\vartheta + \alpha_2) \cdots (\vartheta + \alpha_n) y(z) = 0,$$

les α_s et les γ_s étant des nombres quelconques, et où $\vartheta y = z \frac{dy}{dz}$. Elle admet trois points singuliers $z = 0, 1$ et ∞ . Posons

$$\beta_n = n - 1 - \sum_{s=1}^n (\alpha_s + \gamma_s).$$

Si β_n n'est pas un entier négatif, l'équation (1) admet une solution $\xi_n(z)$ qui se représente, dans le cercle $|z - 1| < 1$, par une série de la forme

$$(2) \quad \xi_n(z) = z^{\gamma_n} (1 - z)^{\beta_n} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{c_{v,n}}{(\beta_n + 1)_v} (1 - z)^v$$

avec $c_{0,n} = 1$. Si l'on change z en $1/z$, l'équation (1) ne change pas quand on permute en même temps α et γ . Par conséquent on aura aussi une solution de la forme

$$(3) \quad \xi_n(z) = z^{-\alpha_n} \left(\frac{z-1}{z} \right)^{\beta_n} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\bar{c}_{v,n}}{(\beta_n + 1)_v} \left(\frac{z-1}{z} \right)^v,$$

$\bar{c}_{v,n}$ étant le polynôme qui se déduit de $c_{v,n}$ en permutant α et γ . Évidemment $\bar{\xi}_n(z)$ ne diffère de $\xi_n(z)$ que par le facteur constant $e^{\pm \pi i \beta_n}$, et la série (3) converge dans le demi-plan $\Re(z) > \frac{1}{2}$. Posons

$$q(x) = (x + \gamma_1)(x + \gamma_2) \cdots (x + \gamma_n),$$

$$r(x) = (x - \alpha_1)(x - \alpha_2) \cdots (x - \alpha_{n-1}).$$

Les $\bar{c}_{v,n}$ satisfont à l'équation aux différences finies

$$(4) \quad (-1)^{n-1} (v + n - 1) \bar{c}_{v+n-1,n} + \sum_{s=0}^{n-2} (-1)^s \frac{\Delta^s q(\alpha_n + \beta_n + v)}{s!} \bar{c}_{v+s,n} + \\ + \sum_{s=0}^{n-3} (-1)^s \frac{\Delta^s r(\alpha_n + \beta_n + v + 1)}{s!} \bar{c}_{v+s+1,n} = 0,$$

avec $\bar{c}_{v,n} = 0$ si $v < 0$. En choisissant $\bar{c}_{0,n} = 1$, l'équation (4) détermine uniquement les $\bar{c}_{v,n}$ pour toute valeur entière et positive de v . On peut aussi

(*) Presentata nella seduta del 14 maggio 1960.

les calculer par récurrence en exprimant les $\bar{c}_{v,n}$ par les $\bar{c}_{v,n-1}$. On a en effet

$$\bar{c}_{v,n} = (\beta_{n-1} + 1)_v \sum_{s=0}^v \frac{(1 - \alpha_{n-1} - \gamma_n)_{v-s}}{(v-s)!} \frac{\bar{c}_{s,n-1}}{(\beta_{n-1} + 1)_s}.$$

La fonction $\xi_n(z)$ satisfait à la relation

$$(5) \quad \int_0^1 z^{x-1} \xi_n(z) dz = \Gamma(\beta_n + 1) \prod_{s=1}^n \frac{\Gamma(x + \gamma_s)}{\Gamma(x - \alpha_s + 1)},$$

l'intégrale étant convergente si $\Re(\beta_n) > -1$ et $\Re(x + \gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n$. De même

$$(6) \quad \int_1^{\infty} z^{x-1} \bar{\xi}_n(z) dz = \Gamma(\beta_n + 1) \prod_{s=1}^n \frac{\Gamma(\alpha_s - x)}{\Gamma(1 - \gamma_s - x)}$$

pourvu que $\Re(\beta_n) > -1$ et $\Re(x - \alpha_s) < 0$, $s = 1, 2, \dots, n$. En substituant les séries (2) et (3) dans les équations (5) et (6) et en intégrant terme à terme on obtient

$$(7) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \frac{c_{v,n}}{(x + \beta_n + \gamma_n + 1)_v} = \frac{\Gamma(x + \beta_n + \gamma_n + 1) \prod_{s=1}^{n-1} \Gamma(x + \gamma_s)}{\prod_{s=1}^n \Gamma(x - \alpha_s + 1)},$$

la série étant convergente si $\Re(x + \gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n-1$, et

$$(8) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\bar{c}_{v,n}}{(x + \alpha_n + \beta_n + 1)_v} = \frac{\Gamma(x + \alpha_n + \beta_n + 1) \prod_{s=1}^{n-1} \Gamma(x + \alpha_s)}{\prod_{s=1}^n \Gamma(x - \gamma_s + 1)}$$

pourvu que $\Re(x + \alpha_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n-1$. Ainsi toute fraction de la forme du second membre de (7) se représente par une série de facultés, ayant comme coefficients les $c_{v,n}$ qui figurent dans le développement (2). MM. T. D. Riney [5-7] et E. M. Wright [9] ont donné une relation semblable dans le cas où le nombre des α_s est inférieur au nombre des γ_s . Or celle-ci se déduit immédiatement de ce que nous venons de dire. Soit m un entier non négatif plus petit que n . Posons $n - m = p$ et supposons que les paramètres α_{m+s} soient de la forme $\alpha + \frac{s-1}{p}$ ($s = 1, 2, \dots, p$). En ce cas particulier l'équation (1) s'écrit

$$(9) \quad \prod_{s=1}^n (\vartheta - \gamma_s) y(z) - z \prod_{s=1}^m (\vartheta + \alpha_s) \prod_{s=1}^p \left(\vartheta + \frac{\alpha + s - 1}{p} \right) y(z) = 0,$$

$\alpha_1, \dots, \alpha_m$ et $\gamma_1, \dots, \gamma_n$ étant des nombres quelconques. Faisons le changement de variable $z = \zeta^{-p}$, remplaçons y par $\zeta^\alpha y$ et posons $y \frac{dy}{d\zeta} = \Theta y$; il vient

$$(10) \quad Q(\Theta + \alpha)y(\zeta) - R(\Theta + \alpha + p) \frac{d^p y}{d\zeta^p} = 0,$$

où l'on a posé pour abrégé

$$Q(x) = \prod_{s=1}^n (x + p\gamma_s) \quad , \quad R(x) = \prod_{s=1}^m (x - p\alpha_s).$$

L'équation (10) peut aussi s'écrire

$$(11) \quad \sum_{s=0}^n \frac{\Delta^s Q(\alpha)}{s!} \zeta^s \frac{d^s y}{d\zeta^s} - \sum_{s=0}^m \frac{\Delta^s R(\alpha + p)}{s!} \zeta^s \frac{d^{s+p} y}{d\zeta^{s+p}} = 0.$$

Le coefficient de la dérivée d'ordre n est égal à $\zeta^m (\zeta^p - 1)$. L'équation (11) admet donc les points singuliers $\zeta = 0, \infty$ et $e^{\frac{2\pi i s}{p}}$ ($s = 1, 2, \dots, p$) qui tous sont des points singuliers réguliers. Si en particulier $m = 0$ l'origine est un point régulier. Posons

$$(12) \quad \beta = \frac{n+m-1}{2} - \sum_{s=1}^m \alpha_s - \sum_{s=1}^n \gamma_s$$

et choisissons α tel que $\beta - \alpha$ ne soit pas un entier négatif. Au voisinage du point $\zeta = 1$ l'équation (11) admet une solution de la forme

$$(13) \quad \xi(\zeta) = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v}{(\beta + 1 - \alpha)_v} (1 - \zeta)^{\beta - \alpha + v}$$

où les coefficients g_v se déterminent par

$$(14) \quad (-1)^{n-1} p(v + n - 1) g_{v+n-1} + \sum_{s=0}^{n-2} (-1)^s \frac{\Delta^s Q(\beta + v)}{s!} g_{v+s} - \\ - (-1)^p \sum_{s=0}^{m-2} (-1)^s \frac{\Delta^s R(\beta + v + p)}{s!} g_{v+p+s} = 0,$$

avec $g_v = 0$, si $v < 0$. En prenant $g_0 = 1$ ces équations déterminent uniquement g_1, g_2, g_3, \dots . Les g_v s'expriment aussi par les $c_{v,n}$. On a évidemment

$$(15) \quad \bar{\xi}_n(z) = p^{\beta-\alpha} \zeta^\alpha \xi(\zeta).$$

De l'équation (6) il résulte donc

$$(16) \quad \int_0^1 \zeta^{px + \alpha - 1} \xi(\zeta) d\zeta = \Gamma(\beta - \alpha + 1) \frac{\prod_{s=1}^m \Gamma(x + \alpha_s)}{\prod_{s=1}^n \Gamma(x - \gamma_s + 1)} \frac{(2\pi)^{\frac{p-1}{2}} \Gamma(px + \alpha)}{p^{px + \beta + \frac{1}{2}}}$$

où l'intégrale converge si $\Re(\beta - \alpha) > -1$, $\Re(px + \alpha) > 0$ et $\Re(x + \alpha_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, m$. En y substituant la série (13) et en intégrant terme à terme il vient

$$(17) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v}{(px + \beta + 1)^v} = \frac{\prod_{s=1}^m \Gamma(x + \alpha_s)}{\prod_{s=1}^n \Gamma(x - \gamma_s + 1)} \frac{(2\pi)^{\frac{p-1}{2}} \Gamma(px + \beta + 1)}{p^{px + \beta + \frac{1}{2}}} =$$

$$= \frac{\prod_{s=1}^m \Gamma(x + \alpha_s) \prod_{s=1}^p \Gamma\left(x + \frac{\beta + s}{p}\right)}{\prod_{s=1}^n \Gamma(x - \gamma_s + 1)}.$$

Si $m > 0$ et $p < 6$ l'origine est le point singulier le plus rapproché de $\zeta = 1$. Il en résulte que pour les valeurs très grandes de v

$$(18) \quad g_v \sim \Gamma(v) \sum_{s=1}^m k_s v^{\beta - pa_s} (\log v)^{r_s}$$

où les r_s sont des entiers non négatifs et k_s est indépendante de v . Par conséquent l'intégration terme à terme est légitime ⁽¹⁾ et la série de facultés au premier membre de (17) est absolument convergente pourvu que $\Re(x + \alpha_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, m$.

Si $p > 6$ les points $e^{\pm \frac{2\pi i}{p}}$ sont les points singuliers les plus rapprochés de $\zeta = 1$ et il en résulte que

$$(19) \quad g_v \sim \frac{\Gamma(v)}{\pi \left(2 \sin \frac{\pi}{p}\right)^v} \left[\sum_{s=1}^n \sin \pi \left(\frac{2\beta}{p} + 2\gamma_s + \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{2} \right) v \right) - \right.$$

$$\left. - \sum_{s=1}^m \sin \pi \left(\frac{2\beta}{p} - 2\alpha_s + \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{2} \right) v \right) \right].$$

ou plus brièvement

$$g_v = \frac{\Gamma(v) O(1)}{\left(2 \sin \frac{\pi}{p}\right)^v}.$$

La série de facultés est par conséquent divergente et l'on peut seulement affirmer qu'elle représente le second membre de (17) asymptotiquement dans l'angle $|\arg x| < \frac{\pi}{2}$.

Enfin si $p = 6$ et $m > 0$ il y a trois points singuliers sur le cercle de convergence de (13), l'origine et $e^{\pm \frac{\pi i}{3}}$. En ce cas il faut ajouter l'une à l'autre les expressions (18) et (19) et il en résulte que la série (17) converge absolument si $\Re(6x + \beta) > 0$ et $\Re(x + \alpha_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, m$.

Si $m = 0$ l'origine est un point régulier, l'égalité asymptotique (19) est valable quel que soit $p > 1$ et le second terme est à supprimer. L'équation (17) se réduit à

$$(20) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v}{(px + \beta + 1)_v} = \prod_{s=1}^p \frac{\Gamma\left(x + \frac{\beta + s}{p}\right)}{\Gamma(x - \gamma_s + 1)}.$$

Si $6 > p > 1$ la série au premier membre converge dans tout le plan en exceptant les pôles évidents. Si $p > 6$ la série diverge et représente le second membre asymptotiquement. Si $p = 6$ la série converge absolument pourvu que $\Re\left(x + \frac{\beta}{6}\right) > 0$ et, dans la bande $\frac{1}{6} > \Re\left(x + \frac{\beta + 1}{6}\right) > 0$, elle converge, mais non absolument.

2. On peut trouver un second développement voisin de celui que nous venons de considérer. En effet, la relation (5), appliquée à l'équation différentielle (9), prend la forme

$$(21) \quad \int_1^{\infty} \zeta^{\alpha - px - 1} (\zeta - 1)^{\beta - \alpha} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v (1 - \zeta)^v}{(\beta - \alpha + 1)_v} d\zeta =$$

$$= \frac{\Gamma(\beta - \alpha + 1)}{(2\pi)^{\frac{p-1}{2}}} \frac{\prod_{s=1}^n \Gamma(x + \gamma_s)}{\prod_{s=1}^m \Gamma(x - \alpha_s + 1)} \frac{p^{px - \beta - \frac{1}{2}}}{\Gamma(px - \alpha + 1)}$$

où l'intégrale converge si $\Re(\beta - \alpha) > -1$ et $\Re(x + \gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n$.

Posons $\frac{\zeta - 1}{\zeta} = z$ et $\frac{g_v}{(\beta - \alpha + 1)_v} = a_v$. En utilisant la transformation de Euler

$$(22) \quad \zeta \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v (1 - \zeta)^v}{(\beta - \alpha + 1)_v} = \sum_{v=0}^{\infty} (-z)^v \Delta^v a_0$$

le premier membre de l'équation (21) peut s'écrire

$$\int_0^1 z^{\beta - \alpha} (1 - z)^{px - \beta} \sum_{v=0}^{\infty} (-z)^v \Delta^v a_0 dz.$$

En intégrant terme à terme il vient

$$(23) \quad \sum_{v=0}^{\infty} (-1)^v \Delta^v a_0 \frac{(\beta - \alpha + 1)_v}{(px - \alpha + 1)_{v+1}} = \frac{p^{px - \beta - \frac{1}{2}} \prod_{s=1}^n \Gamma(x + \gamma_s)}{(2\pi)^{\frac{p-1}{2}} \Gamma(px - \beta + 1) \prod_{s=1}^m \Gamma(x - \alpha_s + 1)} =$$

$$= \frac{1}{p} \frac{\prod_{s=1}^n \Gamma\left(x + \frac{\beta + s}{p}\right)}{\prod_{s=1}^m \Gamma\left(x + \frac{s - \beta}{p}\right) \prod_{s=1}^m \Gamma(x - \alpha_s + 1)}.$$

Aux points singuliers $0, 1, \infty$ et $e^{\frac{2\pi is}{p}}$ de la fonction $\xi(\zeta)$ correspondent dans le plan des z les points $\infty, 0, 1$ et $2 \sin \frac{\pi s}{p} e^{i\pi(\frac{1}{2} - \frac{s}{p})}$ ($s = 1, 2, \dots, p-1$). Tout d'abord pour $1 < p < 6$, $2 \sin \frac{\pi s}{p} > 1$ et $z = 1$ est le point singulier le plus rapproché de l'origine. L'équation différentielle (11) met en évidence comment se comporte la fonction $\xi(\zeta)$ au voisinage de $\zeta = \infty$ et il en résulte que pour les valeurs positives et très grandes de v

$$(24) \quad (-1)^v \Delta^v a_0 \sim \sum_{s=1}^n \frac{k_s (\log v)^{r_s}}{v^{\beta + p \gamma_s}}$$

où les r_s sont des entiers non négatifs et k_s est indépendante de v . Par conséquent l'intégration terme à terme est légitime et la série de facultés au premier membre de (23) converge absolument pourvu que $\Re(x + \gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n$.

Mais si $p > 6$ les points $2 \sin \frac{\pi}{p} e^{\pm \pi i(\frac{1}{2} - \frac{1}{p})}$ sont plus rapprochés de l'origine que les autres points singuliers de la fonction au second membre de (22). Il en résulte que

$$(25) \quad \Delta^v a_0 = \frac{v^{\alpha - \beta - 1}}{\left(2 \sin \frac{\pi}{p}\right)^v} O(1)$$

et la série au premier membre de (23) diverge quel que soit x mais elle représente le second membre asymptotiquement dans l'angle $|\arg x| < \frac{\pi}{2}$. Si $p = 6$ il y a trois points singuliers sur le cercle de convergence de (22) et il faut ajouter l'une à l'autre les expressions asymptotiques (24) et (25). La série de facultés est par conséquent absolument convergente pourvu que $\Re(x + \gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n$.

3. On voit de même que la fonction, définie si $\Re(x - \beta) < 0$ par la série

$$\sum_{v=0}^{\infty} \frac{p^v}{v!} \frac{\prod_{s=1}^n \Gamma\left(\frac{x+v}{p} - \gamma_s\right)}{\prod_{s=1}^m \Gamma\left(\frac{x+v}{p} - \gamma_s + 1\right)},$$

se représente aussi par l'expression

$$\frac{(2\pi)^{\frac{p-1}{2}} p^{\beta-x+\frac{1}{2}} \Gamma(x-\alpha+1)}{\sin \pi(x-\beta) \Gamma(\beta-\alpha+1)} \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{(1+)} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{g_v (1-t)^{\beta-x+v-1}}{(\beta-\alpha+1)_v} dt,$$

les g_v étant les mêmes que plus haut. L'intégrale qui y figure converge si $\Re(x + p\gamma_s) > 0$, ($s = 1, 2, \dots, n$) et elle réalise ainsi le prolongement analytique de la fonction en question. En raisonnant comme dans le para-

graphe précédent on démontre que cette intégrale admet un développement de la forme

$$(26) \quad \sum_{v=0}^{\infty} \Delta^v a_0 \binom{x-\beta}{v},$$

si $1 \leq p \leq 6$. En vertu de (24) et (25) cette série converge dans le demi-plan défini par les inégalités $\Re(x-\alpha) > -1$ et $\Re(x+p\gamma_s) > 0$, $s = 1, 2, \dots, n$. Par contre, si $p > 6$ un tel développement n'existe plus et on peut aisément en discerner la cause. En effet, l'équation différentielle (11) met en évidence comment se comporte notre fonction quand x tend vers l'infini. Pour qu'une fonction $F(x)$ se représente par une série de la forme (26) il faut que $F|re^{iv}|$ satisfasse à une certaine inégalité ⁽²⁾ dans le demi-plan de convergence et cette inégalité est satisfaite dans le cas actuel si $1 \leq p \leq 6$, mais non pour $p > 6$. Dans le dernier cas $|F(re^{iv})|$ croît trop vite avec r , dans certaines directions, pour permettre un tel développement. Il n'en est plus ainsi pour la fonction qui figure au second membre de (20). Quel que soit p cette fonction tend uniformément vers 1 quand x tend vers l'infini dans l'angle $|\arg x| < \pi - \varepsilon$, ε étant > 0 . Il est curieux que la série de facultés au premier membre converge si $p \leq 6$, mais non si $p > 6$. On ignore quelle est la propriété de la fonction gamma qui arrête la convergence quand p surpasse 6.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] T. J. I'A. BROMWICH, *An Introduction to the Theory of Infinite Series*, London 1926.
- [2] H. K. HUGHES, *The asymptotic developments of a class of entire functions*, « Bull. Amer. Math. Soc. », vol. 51, 456-461 (1945).
- [3] N. E. NØRLUND, *Hypergeometric Functions*, « Acta Math. », vol. 94, 289-349 (1955).
- [4] N. E. NØRLUND, *Leçons sur les séries d'interpolation, rédigées par René Lagrange*, Paris 1926.
- [5] T. D. RINEY, *A finite recursion formula for the coefficients in asymptotic expansions*, « Trans. Amer. Math. Soc. », vol. 88, 214-226 (1958).
- [6] T. D. RINEY, *On the coefficients in asymptotic factorial expansions*, « Proc. Amer. Math. Soc. », vol. 7, 245-249 (1956).
- [7] T. D. RINEY, *Coefficients in certain asymptotic factorial expansions*, « Proc. Amer. Math. Soc. », vol. 10, 511-518 (1959).
- [8] J. G. VAN DER CORPUT, *On the coefficients in certain asymptotic factorial expansions*, « Indagationes Math. », vol. 19, 337-351 (1957); vol. 21, 153-164 (1959).
- [9] E. M. WRIGHT, *A recursion formula for the coefficients in an asymptotic expansion*, « Proc. Glasgow Math. Assoc. », vol. 4, 38-41 (1958).

(2) [4] p. 130.

Chimica. — *Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica* (*). Nota di GIULIO NATTA, ITALO PASQUON, PAOLO CORRADINI, MARIO PERALDO, MARIO PEGORARO e ADOLFO ZAMBELLI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

È noto che polimerizzando il propilene con il sistema catalitico α -TiCl₃ (modificazione violetta) e trialchili di alluminio o dialchili di berillio si ottiene un polimero costituito prevalentemente da polipropilene isotattico, accompagnato da una percentuale limitata di polipropilene a stereoblocchi e di polipropilene atattico [1].

Il prodotto grezzo ottenuto dalla polimerizzazione e depurato dal catalizzatore, può essere frazionato per estrazione con solventi; ad esempio la frazione amorfa (atattica) è solubile in etere mentre la frazione altamente cristallina (isotattica) è insolubile in n. eptano [2], impiegando tali solventi alla loro temperatura di ebollizione.

Frazioni a grado intermedio di ordine e conseguentemente di cristallinità, possono essere separate per estrazione successiva con una serie di solventi a temperature di ebollizione crescenti, ad esempio n. pentano, n. esano, n. eptano. Le frazioni così ottenute presentano cristallinità e punti di fusione crescenti e sono state definite polimeri a stereoblocchi isotattici.

La più bassa cristallinità e più bassa temperatura di fusione dei polimeri a stereoblocchi sono dovute al fatto che le sequenze a struttura isotattica di ogni macromolecola presentano una lunghezza limitata, per la presenza di qualche unità monomerica avente configurazione sterica opposta a quella di una unità monomerica che la segue nella catena.

In generale però in tali polimeri non vi è una regolarità nella successione delle unità, aventi conformazione sterica opposta, cosicché l'esame coi raggi X rivela soltanto la presenza di un solo tipo di ordine, sia pure parziale, dovuto a struttura isotattica.

Noi avevamo però da tempo osservato che, polimerizzando il propilene in particolari condizioni e con particolari sistemi catalitici le frazioni solubili in n. pentano, n. esano, n. eptano presentavano ai raggi X, oltre alle diffrazioni caratteristiche del polipropilene isotattico, anche diffrazioni, caratteristiche di un nuovo prodotto (per distanze reticolari di 7,2; 5,3; 4,3 Å). Parallelamente nello spettro I. R. si notava una banda a 10,53 μ che scompariva per fusione. Come è stato riferito da uno di noi in una comunicazione preliminare [3] e come viene qui in seguito dimostrato, tali riflessi corrispondono a regioni cristalline distinte dovute alla presenza di macro-

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

molecole aventi struttura sindiotattica [4]. Questo nuovo tipo di polipropilene è stato in particolare da noi osservato in frazioni di polimeri ottenuti con certi catalizzatori ad esempio con certi campioni di α -TiCl₃ o γ -TiCl₃ impiegati con Al(C₂H₅)₂F, o LiC₄H₉, e con TiCl₄ e LiC₄H₉.

Nella maggior parte dei casi la quantità relativa di polimero avente struttura sindiotattica rilevabile dall'esame ai raggi X, riferita al polimero totale, aumenta al diminuire della temperatura di polimerizzazione e risulta per lo più assente in polimeri ottenuti in prove di polimerizzazione condotte a temperature superiori a 70°C.

La frazione esanica, che, nel caso dei sistemi catalitici sopraindicati contenenti α o γ -TiCl₃, rappresenta generalmente solo circa l'1 % del polimero grezzo, è quella più ricca del nuovo prodotto. Con il sistema catalitico TiCl₄-LiC₄H₉ tale frazione può aumentare a diverse unità percento (5-10 %).

In alcuni casi, in particolare nel caso di un sistema catalitico γ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₂F, impiegato a temperatura ambiente nella polimerizzazione del propilene, la frazione esanica presenta cristallinità soltanto per la nuova forma cristallina del polipropilene.

In altri casi accanto a questa nuova forma è anche presente nella frazione esanica o nella frazione eptanica, una percentuale più o meno rilevante di polipropilene a stereoblocchi isotattici.

SEPARAZIONE DI POLIMERI AVENTI STRUTTURA SINDIOTATTICA DA QUELLI ISOTATTICI CONTENUTI IN FRAZIONI AVENTI LA STESSA SOLUBILITÀ.

Le frazioni ottenute direttamente per frazionamento con solventi, qualora contengano macromolecole di diversi tipi, aventi rispettivamente struttura isotattica e sindiotattica, non separabili tra di loro per frazionamento con solventi, possono essere ulteriormente frazionate ricorrendo ad un metodo di frazionamento cromatografico di elevata selettività, da noi elaborato. Esso consiste nell'usare, come supporto adsorbente, un polipropilene isotattico ad alto peso molecolare ed elevata cristallinità, insolubile in un solvente che sciolga la miscela di polipropileni da frazionare. Un metodo analogo era stato già applicato in questo Istituto al frazionamento di polimeri a stereoblocchi isotattici di diverso grado di regolarità [5] aventi eguale solubilità.

Si è usato anche ora, come supporto, polipropilene isotattico altamente cristallino, residuo all'estrazione ottanica e, come solvente, a seconda della solubilità dei prodotti da frazionare, etere isopropilico, n. esano, n. eptano, ciascuno dei quali è stato impiegato a temperature crescenti, ma sempre al di sotto della sua temperatura di ebollizione.

Poiché vi è una azione competitiva, per quanto riguarda la solubilità in solventi, tra peso molecolare e cristallinità, si ritrovano di frequente, nelle stesse frazioni, componenti a diverso peso molecolare ed a diversa cristallinità, difficilmente separabili per ulteriore frazionamento con solventi.

L'adsorbimento epitattico delle parti di catene a struttura isotattica, presenti nelle macromolecole a stereoblocchi isotattici, contenute nella soluzione dei polimeri da frazionare, è preferito rispetto a quello delle macromolecole amorfe o sindiotattiche, che hanno una struttura stericamente differente da quella del supporto, e ciò consente un ulteriore frazionamento.

Si è così osservato che le prime frazioni eluite sono costituite da polimero amorfo e che in seguito appaiono frazioni, costituite da polipropilene a struttura sindiotattica, da solo o in miscela con piccole quantità di polimero che presenta struttura isotattica; alla fine vengono eluite frazioni contenenti polipropilene la cui cristallinità è dovuta solo a struttura isotattica.

Con questo metodo ci è stato possibile ottenere delle frazioni intermedie cristalline, che non presentano, all'esame coi raggi X, cristallinità dovuta a struttura isotattica.

La loro temperatura di fusione è compresa tra 116° e 165° e la presenza, rilevabile all'esame con i raggi X, di una parte amorfa, ci fa ritenere che il nuovo prodotto sia costituito prevalentemente da macromolecole a stereoblocchi contenenti i tratti di catene cristallizzabili con struttura sindiotattica.

Ciò fa ritenere che un polipropilene sindiotattico puro dovrebbe avere una temperatura di fusione assai vicina o forse maggiore di quella del polipropilene isotattico.

STRUTTURA DEL POLIPROPILENE SINDIOTATTICO.

La struttura sindiotattica del nuovo prodotto cristallino è stata accertata attraverso l'esame roentgenografico di fibre orientate.

Le riflessioni osservate possono essere ordinate per una cella elementare avente costanti:

$$a = 14,5 \pm 0,15 \text{ \AA} \quad b = 5,8 \pm 0,1 \text{ \AA} \quad c = 7,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

Dalla estinzione sistematica dei riflessi con $h + k = 2n + 1$ il gruppo spaziale deve essere centrato. Lungo il periodo di identità c si debbono ripetere lungo la catena 4 unità monomeriche. In questo modo si calcola una densità di $0,90 \text{ g/cm}^3$, poco minore della densità calcolata per il polipropilene isotattico ($0,936 \text{ g/cm}^3$).

La forma della catena è stata da noi dedotta per induzione attraverso il postulato di equivalenza delle unità monomeriche lungo l'asse è quello di minima energia per la catena isolata, discussi in nostri precedenti lavori, e verificata poi con il calcolo [6].

Dal primo postulato, si deve concludere che la catena di un polimero sindiotattico deve avere conformazione elicoidale, con associati assi binari perpendicolari all'asse della catena. Per il secondo principio, gli angoli di rotazione interna devono essere uguali o assai prossimi a 60° , 180° , 300° ed in più, atomi di carbonio separati da più di 4 legami devono, se possibile,

risultare a distanze non minori di quelle di contatto di van der Waals tra atomi di molecole diverse.

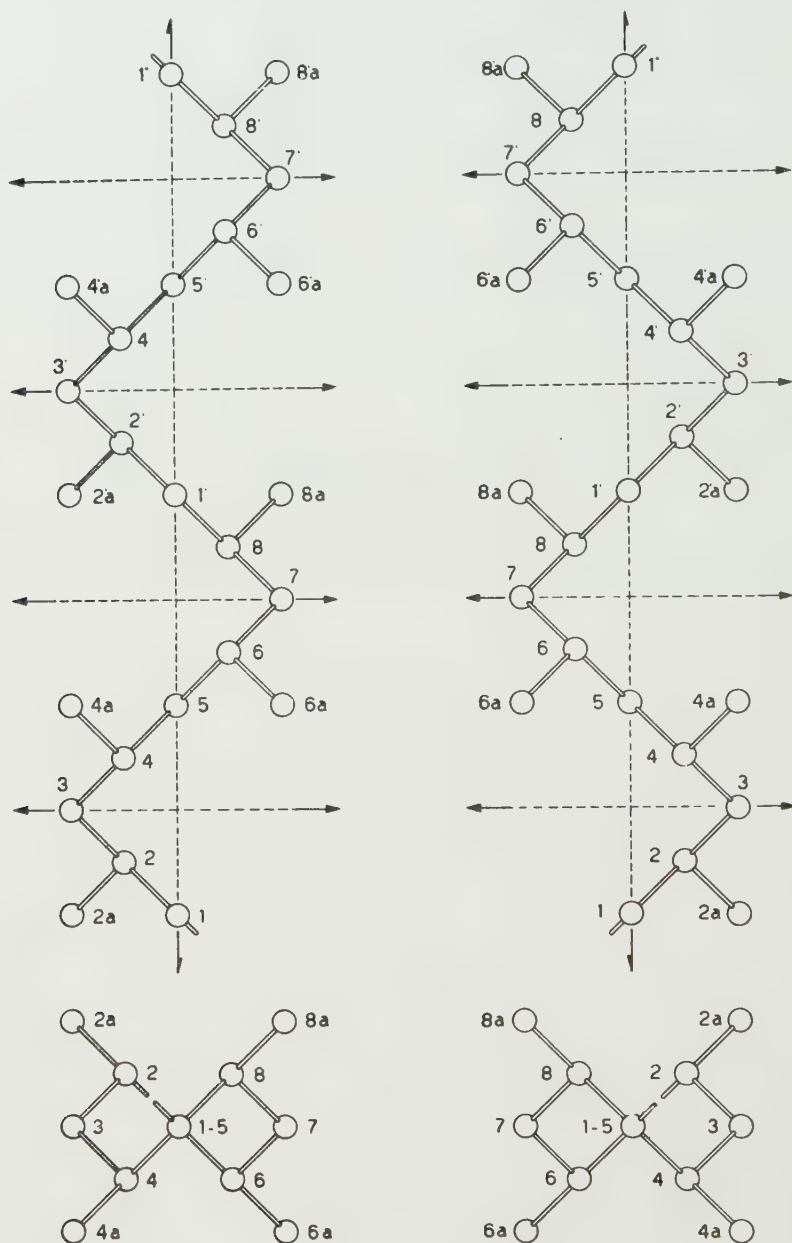


Fig. 1.

Ammessi validi i due postulati, la catena del polipropilene sindiotattico dovrebbe avere la conformazione di una elica binaria, con assi binari di simmetria perpendicolari all'asse dell'elica stessa e passanti per i gruppi CH_2 .

È possibile costruire una tale catena sotto il vincolo che il periodo sia eguale a $7,4 \text{ \AA}$. Se si assume, come nel caso del polipropilene isotattico, un angolo di valenza $\Phi = 114^\circ$ tra i legami C—C lungo la catena, si ottiene, in ottimo accordo con il secondo postulato, una successione di angoli di rotazione interna $\cdots \sigma_1 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \sigma_1 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_2 \cdots$ con $\sigma_1 = 180^\circ$, $\sigma_2 = 60^\circ$ (catena destra) oppure $\sigma_1 = 180^\circ$, $\sigma_2 = 300^\circ$ (catena sinistra). Tutti i gruppi metilici della stessa catena risultano in tal modo a distanze maggiori o uguali a quelle di contatto di van der Waals tra molecole diverse. La simmetria della catena, mostrata

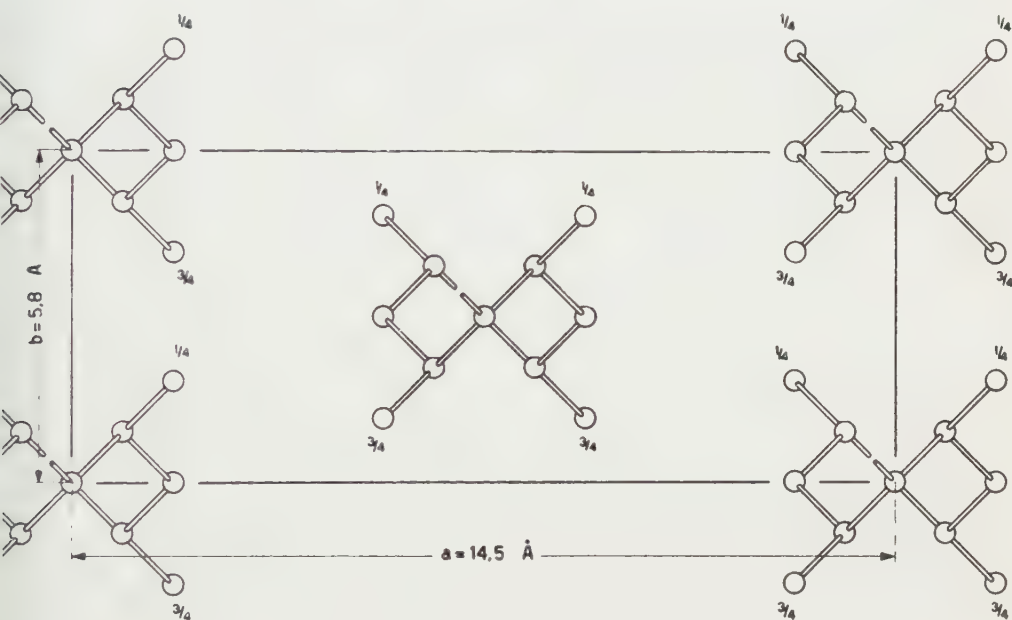


Fig. 2.

in fig. 1, è $2_1 2_2$. È stato pertanto eseguito un calcolo dei fattori di struttura per il gruppo spaziale $C 2_1 2_2$, che è l'unico compatibile con tale simmetria e con le estinzioni osservate. Esso ha dato un buon accordo con le osservazioni sperimentali per il modello mostrato in fig. 2, nel quale tutti i contatti C—C tra atomi di macromolecole diverse sono uguali o maggiori di $4,0 \text{ \AA}$.

Su tale calcolo verrà riferito più dettagliatamente in altra sede.

Risulta così confermata la struttura sindiotattica del polimero.

Lo spettro infrarosso è caratterizzato dalla presenza di una banda dicroica a $11,53 \mu$ e dall'assenza delle bande caratteristiche delle eliche isotattiche ternarie [7].

Sono pure bande dicroiche caratteristiche del prodotto quelle a $7,62 \mu$; $9,90 \mu$; $9,94 \mu$; $12,30 \mu$ assai vicine a quelle a $7,66 \mu$; $7,96 \mu$; $10,03 \mu$; $12,36 \mu$, difficilmente osservabili quindi in campioni contenenti prodotti a cristallinità di origine isotattica.

I campioni contenenti il nuovo prodotto cristallino contengono anche una parte amorfa con bande intense a $8,12 \mu$ ed a $10,38 \mu$, presenti in grado minore e variabile negli spettri I. R. delle frazioni atattiche, che accompagnano il polipropilene isotattico nei polimeri grezzi, tali bande non si osservano negli spettri del polimero isotattico fuso. Riteniamo l'intensità di tali bande associata con la frequenza di inversioni di configurazione degli atomi di carbonio terziario, lungo le catene polimeriche contenenti sequenze molto corte di tipo isotattico. Ne consegue che possono sussistere diversi tipi di polimeri lineari amorfi del polipropilene, che differiscono da un polimero atattico ideale (distribuzione a caso delle unità monomeriche aventi configurazione opposta) per una distribuzione che favorisce, in alcuni, le corte sequenze di unità aventi la stessa configurazione sterica, mentre in altri favorisce le corte sequenze di unità monomeriche alternantesi con configurazioni opposte.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, *Conferenza inaugurale del XVI Congresso di Chimica pura e applicata*, « *Experientia* », Suppl., 7, 21 (1957); G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, « *Gazz. Chim. It.* », 87, 570 (1957).
- [2] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, G. MORAGLIO, « *Chimica e Industria* », 39, 275 (1953).
- [3] G. NATTA, Lavoro presentato al Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare (I.U.P.A.C.), Wiesbaden, ottobre 1959; « *Makromol. Chemie* », 35, 93 (1960).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, I. PASQUON, M. PEGORARO, M. PERALDO, dom. brev. N. 9491/59.
- [5] G. NATTA, M. PEGORARO, M. PERALDO, « *La Ricerca Sci.* », 28, 1473 (1958).
- [6] G. NATTA, P. CORRADINI, « *Nuovo Cimento* », Suppl., 15, 9 (1960).
- [7] M. PERALDO, « *Gazz. Chim. It.* », 89, 798 (1959); G. NATTA, M. PERALDO, P. CORRADINI, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* » (8), 26, 14 (1959).

Chimica organica. — *Attrattilina e attrattiligenina* ^(*). Nota di TOMMASO AJELLO, FRANCO PIOZZI, ADOLFO QUILICO e VINCENZO SPRIO, presentata ^(**) dal Socio A. QUILICO.

È da molti anni noto che nelle radici dell'*Atractylis gummifera* L., pianta assai diffusa in Sicilia ⁽¹⁾ e in altri paesi dell'area mediterranea, è contenuto un glucoside solforato tossico al quale Lefranc, che per primo lo isolò, diede il nome di *attrattilato potassico* ⁽²⁾. Esso venne studiato, oltre che dallo scopritore, da Angelico ⁽³⁾, da Wunschendorff ⁽⁴⁾ e successivamente da Ajello ⁽⁵⁾. Le ricerche di questi Autori pur avendo portato alla conoscenza di un certo numero di fatti riguardanti la chimica di questo glucoside e dell'aglicone (*attrattiligenina*) che da esso si forma per idrolisi alcalina, non avevano permesso di ricavare conclusioni sicure sulla natura di queste sostanze, e le stesse formule grezze del glucoside e dell'aglicone non apparivano stabilite con sufficiente certezza.

Recenti ricerche di Santi e collaboratori ⁽⁶⁾ hanno messo in evidenza le interessanti proprietà farmacologiche e tossicologiche dell'attrattilina, che rappresenterebbe un inibitore del ciclo degli acidi tricarbossilici. Anche in considerazione di ciò, abbiamo deciso di riprendere lo studio chimico di questa sostanza, e in questa Nota riportiamo sommariamente i primi risultati ottenuti, che verranno pubblicati per esteso in altra sede.

L'*attrattilina* è un solido cristallino alquanto igroscopico che fonde decomponendosi verso il 174°. È otticamente attivo: $[\alpha]_D^{20} = -53^\circ$ in soluzione acquosa. Presenta carattere acido.

Le analisi, condotte su campioni di glucoside purissimo accuratamente seccato a 100° nel vuoto spinto, portano ad assegnargli la formula:



(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale del Politecnico di Milano e di Chimica Farmaceutica dell'Università di Palermo.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) Ove è designata volgarmente col nome di « masticogna ».

(2) LEFRANC, « Journ. de Pharm. et Chimie » [4], 9, 81 (1869); ibid., 18, 187 (1874); « Compt. rend. », 67, 954 (1868); ibid., 76, 438 (1873).

(3) F. ANGELICO, « Gazz. Chim. It. », 36, 636 (1906); ibid., 40, 403 (1910); F. ANGELICO e F. MONFORTE, ibid., 53, 808 (1923).

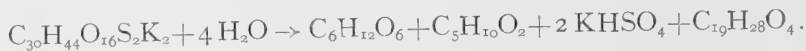
(4) H. WUNSCHENDORFF e P. BRAUDEL, « Bull. Soc. Chim. Biol. », 13, 758, 764 (1931); H. WUNSCHENDORFF e P. VALIER, ibid., 16, 74 (1934).

(5) T. AJELLO, « Gazz. Chim. It. », 63, 99, 289 (1933); ibid., 64, 59, 938 (1934).

(6) Riassunte nella Nota di R. SANTI, in « Nature », 182, 257 (1958).

(7) Precedenti formule date in letteratura: $C_{30}H_{52}O_{18}S_2K_2$ (Angelico); $C_{30}H_{50}O_{18}S_2K_2$ (Wunschendorff); $C_{30}H_{48}O_{18}S_2K_2$ (Ajello). Quest'ultima formula differisce da quella ora trovata per due molecole di acqua.

L'idrolisi a caldo in differenti condizioni (H_2SO_4 2N; H_3PO_4 molare, idrossidi alcalini al 10-20%) conduce a *D*-glucosio, acido isovalerianico⁽⁸⁾, KHSO_4 e all'aglicone *attrattiligenina* nei rapporti molecolari espressi dall'equazione empirica:

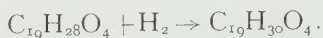


Il glucoside contiene un doppio legame facilmente idrogenabile; in soluzione acquosa-alcoolica in presenza di Pd-C o Pt addiziona una mol. di idrogeno dando una *idroattrattilina* $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{16}\text{S}_2\text{K}_2$ avente $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34.5$ in soluzione acquosa, che fonde alterandosi a partire da 180° .

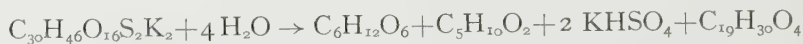
L'*attrattiligenina* cristallizza da alcool acquoso in aghi contenenti solvente di cristallizzazione, e da acetato di etile in prismi che fondono a 154° ed hanno $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -146^\circ$ in etanolo. L'analisi di campioni accuratamente seccati a 100° nel vuoto porta ad una formula:



Il prodotto ha netto carattere acido; si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini e riprecipita da queste soluzioni per saturazione con CO_2 . Riduce a freddo il KMnO_4 alcalino. Come il glucoside di partenza, contiene un doppio legame facilmente idrogenabile in presenza di Pd o Pt:



La *diidroattrattiligenina* $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$ così formata fonde a 236° e possiede un $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -93^\circ$ in etanolo. Allo stesso prodotto, accanto a *D*-glucosio, acido isovalerianico e bisolfato potassico, si perviene anche per idrolisi alcalina dell'idroattrattilina:



ciò che indica che il doppio legame dell'aglicone non si è formato nel processo di idrolisi ma è già presente nel glucoside.

Con anidride acetica in piridina l'*attrattiligenina* dà un diacetilderivato $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$; questa *diacetilattrattiligenina* sembra esistere in due modificazioni cristalline a p. f. 180° - 181° e 203° - 204° , che in soluzioni etanolica presentano lo stesso $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -27^\circ \div -27^\circ 5$.

L'idroattrattiligenina dà anch'essa un diacetilderivato $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$; la *diacetildiidroattrattiligenina* ha p. f. 237° e $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -40.5$ in etanolo. Di questo prodotto è stata ottenuta una modificazione cristallina labile che fonde a 185° - 186° e si trasforma nel giro di poche ore a temperatura ordinaria nella forma a p. f. 237° . L'idrogenazione catalitica del diacetato dell'*attrattiligenina* porta alla diacetildiidroattrattiligenina sopra descritta. Dal diac-

(8) Si riteneva nei precedenti lavori che l'acido grasso C_5 formato nell'idrolisi fosse acido valerianico normale.

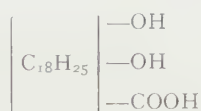
(9) Formule precedentemente date in letteratura: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6$, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

tilderivato $C_{23}H_{34}O_6$, per idrolisi alcalina a caldo, si riottiene facilmente la diidroattrattiligenina di partenza.

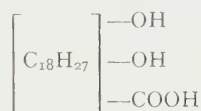
Per trattamento con diazometano in soluzione eterea l'attrattiligenina dà un *estere metilico* $C_{20}H_{30}O_4$ insolubile in alcali, a p. f. $158^\circ-159^\circ$, avente $[\alpha]_D^{20} = -146^\circ$ in etanolo; l'idrogenazione catalitica di questo porta all'*estere metilico* $C_{20}H_{32}O_4$ della diidroattrattiligenina, sostanza non cristallizzabile che fonde verso i 75° , ottenibile anche direttamente dalla diidroattrattiligenina con diazometano. L'estere a p. f. 75° ridà la diidroattrattiligenina per prolungata ebollizione con potassa alcoolica.

Per acetilazione in piridina del metilestere dell'attrattiligenina si ottiene un *diacetato* a p. f. 67° che per idrogenazione fornisce un *diacetato* del metilestere della diidroattrattiligenina a p. f. 63° circa, che è stato anche preparato per esterificazione con diazometano del diacetato della diidroattrattiligenina.

Sulla base di questi risultati l'attrattiligenina e il suo diidroderivato possono essere formulati rispettivamente come in (I) e (II):



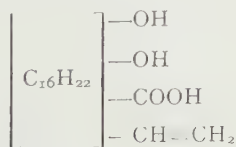
(I)



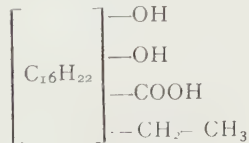
(II)

La facile formazione di acetilderivati che per saponificazione in condizioni non drastiche ridanno i prodotti di partenza, permette di asserire che nessuno dei due OH alcoolici può essere terziario.

L'*ozonolisi* dell'attrattiligenina e del suo metilestere in acido acetico fornisce una molecola di *formaldeide*; nelle stesse condizioni la diidroattrattiligenina e il suo estere metilico non danno formaldeide. Il metilestere dell'attrattiligenina reagisce prontamente con *benzonitrilossido* per dare una *3-fenil- Δ^2 -isossazolina* $C_{27}H_{35}O_5N$ a p. f. 241° . Questo fatto, insieme all'ottenimento di formaldeide all'ozonizzazione, porta a concludere che il doppio legame facilmente idrogenabile dell'attrattiligenina appartiene ad un *gruppo vinilico* $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁽¹⁰⁾. Le formule parziali dell'attrattiligenina e del suo diidroderivato possono essere quindi sviluppate come in (III) e (IV):



(III)



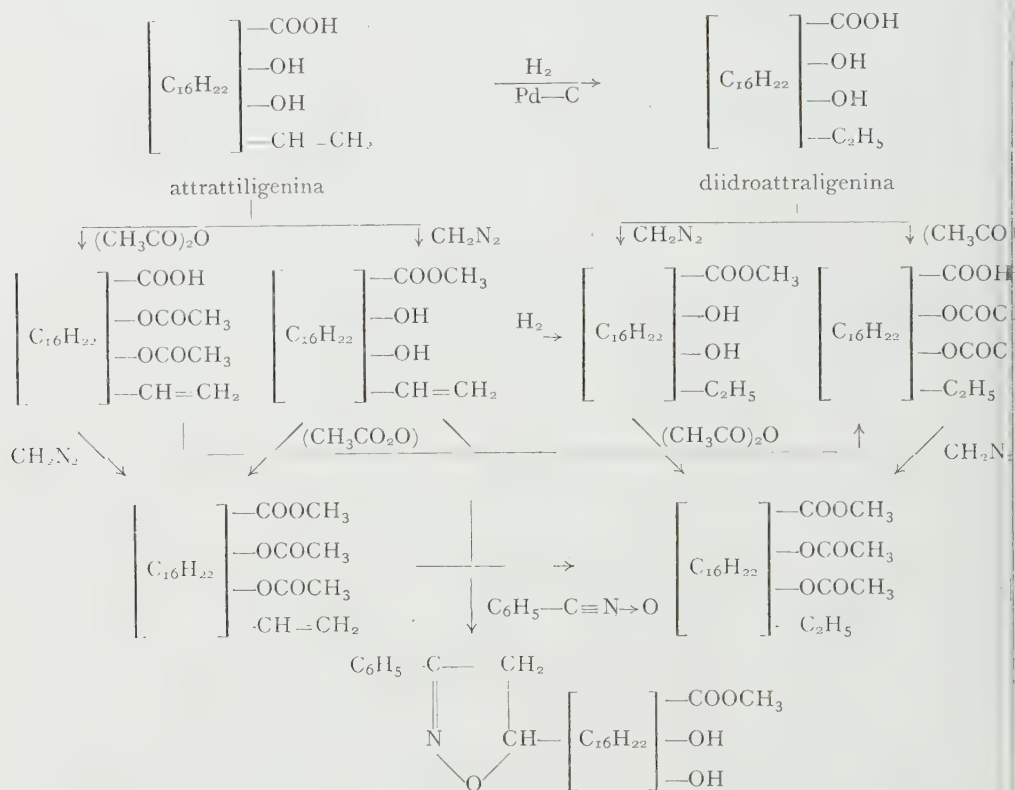
(IV)

(10) È infatti noto dalle ricerche di uno di noi e collaboratori che le sostanze contenenti l'aggruppamento $\text{>C}=\text{CH}_2$ come il canfene non reagiscono con l'ossido di benzonitrile, ciò che porterebbe alla formazione di sistemi spiranici.

Dati spettrochimici confermano questi risultati. Gli *spettri I. R.* in KBr dell'attrattiligenina e del suo idroderivato mostrano nella regione 2,5–3 μ una larga e intensa banda di OH e in quella 5,8–6,0 μ la banda del CO carbossilico; risultano inoltre presenti in entrambi i gruppi $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$. Per l'attrattiligenina e i suoi derivati insaturi la presenza del gruppo vinilico è confermata dalla presenza di bande caratteristiche nelle regioni intorno a 10 e 11 μ , bande che non compaiono più nello spettro della diidroattrattiligenina. I diacetati degli esteri metilici della attrattiligenina e del diidroderivato non presentano più bande di OH nella regione 2,5–3,0 μ , come prevedibile.

Gli *spettri U.V.* dell'attrattiligenina e del suo diidroderivato mostrano un assorbimento uniforme non caratteristico indicando l'assenza di aggruppamenti insaturi coniugati.

Nell'unito quadro sono riassunte le trasformazioni riguardanti i gruppi funzionali dell'attrattiligenina e dell'idroattrattiligenina.



Per quel che si riferisce ora all'idrocarburo $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$ corrispondente al residuo $[\text{C}_{16}\text{H}_{22}]$ che porta i gruppi funzionali dell'attrattiligenina, la sua formula e il suo comportamento all'idrogenazione catalitica in condizioni blande lasciano la scelta tra le alternative:

- sistema triciclico + un doppio legame difficilmente idrogenabile;
- sistema tetraciclico saturo.

Avuto riguardo alla presenza sicura di gruppi metilici indicata dagli spettri I.R., lo scheletro ciclico di $C_{16}H_{26}$ non può comprendere più di 14-15 atomi di carbonio, ciò che rende meno probabile la presenza di quattro anelli.

I fatti sopra indicati e altre caratteristiche della sostanza in istudio indicavano come possibile la presenza in essa di uno *scheletro idrofenantrenico*. La *deidrogenazione con selenio* della attrattiligenina e del suo diidroderivato hanno confermato questa supposizione. Operando con le modalità consuete (a 340° - 350°) l'attrattiligenina e l'idroattrattiligenina forniscono con eliminazione di acqua e CO_2 un distillato oleoso dotato di forte fluorescenza azzurra il cui spettro U.V. mostra in modo indubbio la presenza di *alchilfenantreni*.

Dalle varie frazioni ottenute per distillazione, titolate approssimativamente per via spettrofotometrica nell'U.V. per il loro contenuto in fenantreni, attraverso un laborioso processo comprendente la formazione di *trinitrobenzenderivati* cristallini con 1,3,5-trinitrobenzene e di picrati, la purificazione di questi per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, la loro scissione su colonna di Al_2O_3 ecc., si arriva ad idrocarburi cristallini.

Le differenti frazioni di alchilfenantreni solidi così ottenute possono essere divise in base all'esame degli spettri U.V. in tre gruppi:

- a) frazioni con massimi a 254 m μ e 301 m μ ;
- b) frazioni con massimi a 252-253 m μ , a 295 m μ e un flesso a 301 m μ ;
- c) frazioni miste, presentanti il massimo a 254 m μ e ambedue i massimi a 295 e 301 m μ .

Le frazioni a) riunite hanno fornito un *picrato* che, purificato per ripetute cristallizzazioni e scisso su Al_2O_3 ha dato un alchilfenantrene solido che ulteriormente purificato fondeva a 86° - 87° . L'analisi dell'idrocarburo e del suo trinitrobenzenderivato (p. f. 153° - 156°) sarebbero in accordo con il richiesto da una formula $C_{17}H_{16}$. Il suo spettro U.V. mostra due caratteristici massimi a 258 e 301 m μ mentre lo spettro I. R. strettamente simile a quelli del retene e del pimantrene presenta le bande della sostituzione 1,7.

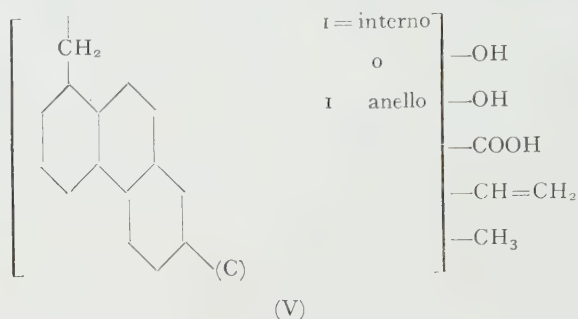
Dalle frazioni b) per analogo trattamento si è ricavato un secondo alchilfenantrene cristallino a p. f. 70. il cui spettro U.V. presenta massimi caratteristici a 252,5 e a 295 m μ ; il suo spettro I. R. contiene le bande dei derivati 2-monosostituiti.

Lo studio spettrografico nell'ultravioletto e nell'infrarosso, associato a ricerche gas-cromatografiche, porta a ritenere che nella deidrogenazione con selenio dell'attrattiligenina e dell'idroattrattiligenina si formi una miscela complessa di idrocarburi nella quale, accanto a modeste quantità di *fenantrene* non sostituito, predominano *alchilfenantreni monosostituiti* nella posizione 2, e *alchilfenantreni bisostituiti* nelle posizioni 1,7. La risoluzione totale, assai laboriosa, di detta miscela, è tuttora in corso.

L'ossidazione permanganica della diacetilattrattiligenina (4,5 O per mole di sostanza) ha dato un prodotto non cristallizzabile che fonde grezzo a 142° - 150° . La deidrogenazione con Se di questo ha fornito esclusivamente *fenantrene* (p. f. 95° - 97° ; trinitrobenzenderivato p. f. 156° - 158° ; picrato p. f.

139°-140°; stifnato p.f. 140°; spettri U.V. e I. R. identici a quelli del fenantrene autentico). Facendo precedere alla deidrogenazione una riduzione con idruro di litio e alluminio si ottiene un alchilfenantrene (p. f. 82°-83°; trinitrobenzenderivato p. f. 144°-147°; U.V. max 258 e 301 mμ; I. R. bande della sostituzione 1,7) che si ha motivo di ritenere identico al *pimantrene*.

Dall'insieme dei dati sperimentali sopra riportati si può ricavare la conclusione che l'attrattiligenina è un diidrossiacido monocarbossilico di tipo diterpenoide, al quale può essere assegnata la struttura parziale (V):



L'applicazione delle regole della biogenesi isoprenica e semplici considerazioni basate sulla analogia con gli acidi resinici e sostanze affini di costituzione nota permetterebbero sin d'ora di sviluppare ulteriormente la formula (V). Preferiamo tuttavia rimandare la discussione dei dettagli della struttura dell'attrattiligenina, e l'esame della costituzione del glucoside da cui essa deriva, al completamento delle ricerche attualmente in corso.

Chimica. — *Polimeri isotattici del vinilciclopropano*^(*). Nota di GIULIO NATTA, DARIO SIANESI, DOMENICO MORERO, I. WALTER BASSI e GERARDO CAPORICCIO, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

Alcuni vinilderivati di idrocarburi cicloalifatici sono risultati suscettibili di polimerizzazione stereospecifica, quando si impiegano i sistemi catalitici tipici per la preparazione di polimeri isotattici di α -olefine. Notizie sulla preparazione e sulle proprietà del polimero isotattico cristallino del vinilcicloesano sono già state riferite in una precedente pubblicazione [1]. Recentemente Overberger e coll. hanno descritto una analoga sintesi di polimeri stereoordinati di alcuni vinilmetilcicloesani [2]. Abbiamo ora accertato che anche il vinilciclopropano, primo termine dei vinilderivati aliciclici, fornisce, nelle abituali condizioni della catalisi stereospecifica, un polimero ad alto peso molecolare, di struttura isotattica, cristallizzabile in grado elevato.

Il vinilciclopropano è stato sintetizzato per la prima volta nel 1922 [3]; in seguito la sua preparazione e le sue proprietà sono state oggetto di più approfondite ricerche [4] [5], anche in conseguenza di un certo interesse che i suoi polimeri e copolimeri hanno destato nel campo degli elastomeri [6]. Nei confronti delle olefine alifatiche il vinilciclopropano presenta alcune interessanti proprietà, che derivano dalle singolari caratteristiche chimico-fisiche dell'anello a tre atomi di carbonio. È noto infatti che, sotto certi aspetti, il comportamento del gruppo ciclopropilico può essere considerato intermedio tra quello di un gruppo alchilico saturo e quello di un gruppo vinilico. Le conseguenze di questo comportamento sono particolarmente importanti quando, come nel vinilciclopropano, il gruppo ciclico è direttamente legato ad un gruppo insaturo, poiché ne risulta una notevole tendenza dell'anello a coniugarsi con l'insaturazione adiacente [7]. In seguito a questa particolarità, il vinilciclopropano acquista un comportamento chimico in certo grado affine a quello delle diolefine coniugate e dello stirolo e si distingue così, soprattutto per quanto può riguardare la tendenza alla polimerizzazione, dai suoi omologhi superiori e dalle α -olefine. Mentre infatti, ad esempio, il vinilcicloesano non è risultato in nessun altro modo polimerizzabile se non con l'impiego dei sistemi catalitici stereospecifici, il vinilciclopropano ha una elevatissima reattività nei confronti dei catalizzatori di tipo Friedel-Crafts dando luogo, anche a temperature molto basse, ad una rapida polimerizzazione, con formazione di alti polimeri di tipo gommoso [6].

Polimerizzazione stereospecifica del vinilciclopropano. — Si sono adottati i sistemi catalitici, che sono generalmente considerati tra i più stereospecifici

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

nella polimerizzazione delle α -olefine, cioè quelli costituiti di TiCl_3 - α e composti alluminioorganici.

Nella Tabella I sono riportati i risultati di una polimerizzazione con catalizzatore stereospecifico e del frazionamento condotto sul grezzo di reazione secondo metodi già da noi adottati per altri polimeri stereordinati. Analogamente a quanto è stato da noi osservato per le poli α -olefine, le frazioni aventi una maggiore regolarità sterica presentano più alto peso molecolare ed una più elevata temperatura di fusione. Il polimero residuo alla estrazione con n. eptano è dotato di un elevato grado di cristallinità, con temperatura finale di fusione cristallina di 228–230° C; esso risulta insolubile in benzolo, cicloesano, CCl_4 e CS_2 all'ebollizione, a differenza del poli (vinilcicloesano) isotattico cristallino, che è facilmente solubile in tutti questi solventi. Esso è solubile in tetralina a 135°, ossia nelle condizioni in cui viene normalmente effettuata la misura delle viscosità intrinseche delle poli- α -olefine.

È da notare che in prove di polimerizzazione condotte con sistemi catalitici ottenuti da TiCl_4 (in rapporto molare $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_4 = 3$) la frazione di polimero residuo all'estrazione con n. eptano è risultata inferiore (circa 40 %), in accordo con quanto noto sulla minore stereospecificità di tali sistemi catalitici rispetto a quelli da TiCl_3 .

TABELLA I.

Polimerizzazione stereospecifica del vinilciclopropano e frazionamento del polimero.

Condizioni di reazione: TiCl_3 : $2,8 \cdot 10^{-3}$ moli; $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3/\text{TiCl}_3 = 1$; solvente: benzolo; monomero: 3,32 g; volume totale di reazione: 12 cm^3 ; 46 ore di reazione a 50° C. Polimero totale ottenuto: 2,54 g (76,5 % conversione).

Frazione	g	% sul prodotto totale di poli- merizzazione	% sul polimero solido	$[\eta]$ (100 cm^3/g)	stato fisico	temperatura di fusione (°C)
Olii . . .	0,40	15,7	—	—	amorfo	—
Estratto acetnico .	0,274	10,6	12,6	0,06	amorfo	—
Estratto eterico . .	0,474	18,7	22,2	0,215	amorfo	—
Estratto eptanico .	0,280	11,0	13,1	0,264	debolmente cristallino	ca. 180°
Residuo . .	1,116	44,0	52,1	1,30	cristallino	228–230°

Caratterizzazione roentgenografica e I. R. dei polimeri. — Il polimero cristallino, esaminato ai raggi X, risulta dimorfo. Nella figura 1 sono confrontati tre spettri di polveri, registrati con contatore di Geiger (Cu, $K\alpha$) su di uno stesso campione di polimero residuo all'estrazione eptanica, sottoposto a diversi trattamenti termici. Tale residuo presenta una debole cristallinità dovuta ad una forma (I^a) che presenta i massimi di diffrazione corrispondenti allo spettro indicato con A nella figura. Essa per ricottura a 180° si trasforma gradualmente nella forma cristallina (II^a), il cui spettro di diffrazione diventa via via più netto all'aumentare della durata della ricottura (spettri B e C). La modificazione I^a , esente da quella II^a , si ottiene per ricottura a temperature non superiori a 100° circa del polimero reso amorfo per precipitazione da una soluzione o per rapido raffreddamento dallo stato fuso (spettro A). L'esame dello spettro di fibra del polimero ha permesso di determinare, per la modificazione I^a , un periodo di identità lungo l'asse della catena, di circa $6,5 \text{ \AA}$ ed una conformazione della catena corrispondente ad un'elica ternaria di tipo isotattico.

L'esame I. R. dei polimeri mostra chiaramente le bande caratteristiche dell'anello a tre atomi di carbonio. In figura 2 vengono riportati gli spettri delle due modificazioni cristalline del poli (vinilciclopropano) isotattico; le relative frequenze dei massimi di assorbimento sono raccolte nella Tabella II. Le bande di assorbimento a 3101 e 3012 cm^{-1} derivano dalle vibrazioni di stiramento dei legami C—H dei gruppi metilenici appartenenti al ciclopropile e la loro frequenza insolitamente elevata si spiega con lo stato di tensione cui è soggetto l'anello del ciclopropano [8].

Imputabili alla presenza del ciclopropile sono pure le bande a 1445 e 1428 cm^{-1} , che derivano dalle vibrazioni di deformazione angolare dei gruppi

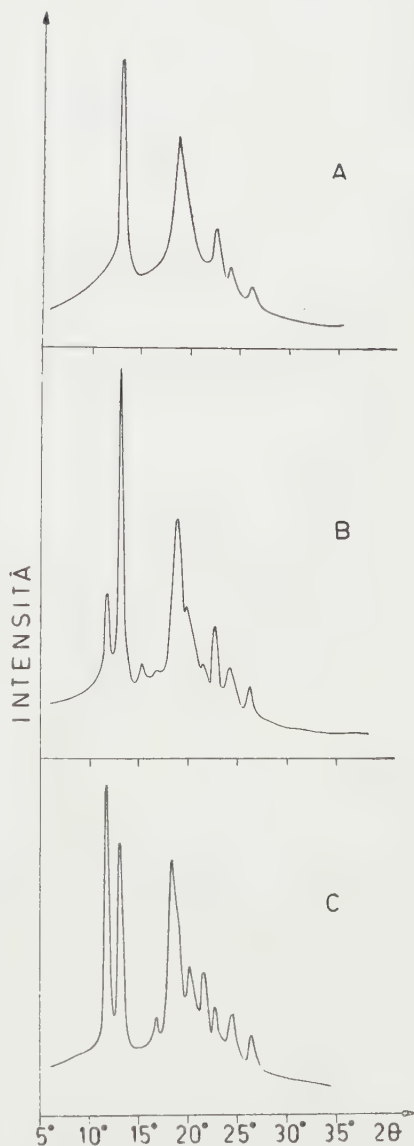


Fig. 1. — Spettri di diffrazione ai raggi X di uno stesso campione di poli (vinilciclopropano) isotattico, residuo eptanico, dopo diversi trattamenti di ricottura. (A: 3 ore a 100° ; B: 1 ora a 180° ; C: 5 ore a 180°).

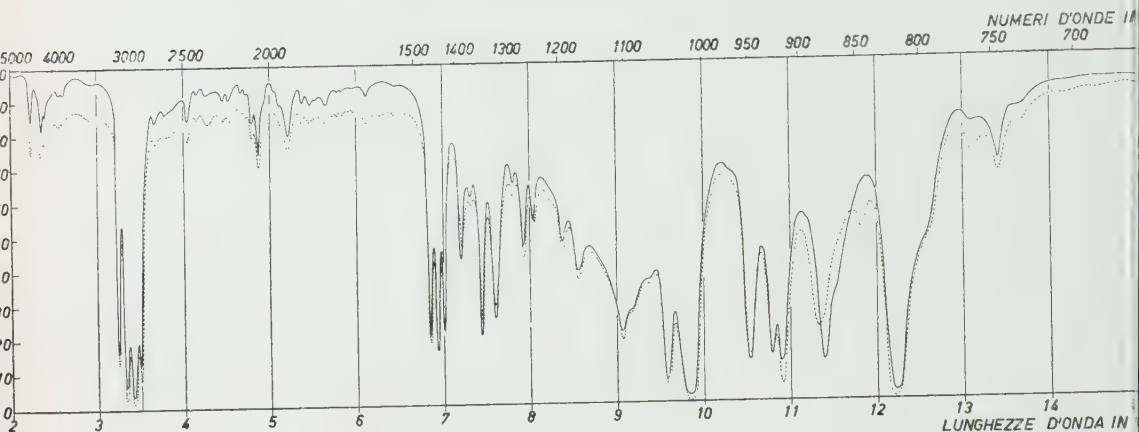


Figura 2. - Spettri di assorbimento I. R. delle due modificazioni del poli (vinilciclopropano) cristallino, continua: modificazione Ia; linea tratteggiata: modificazione II*).

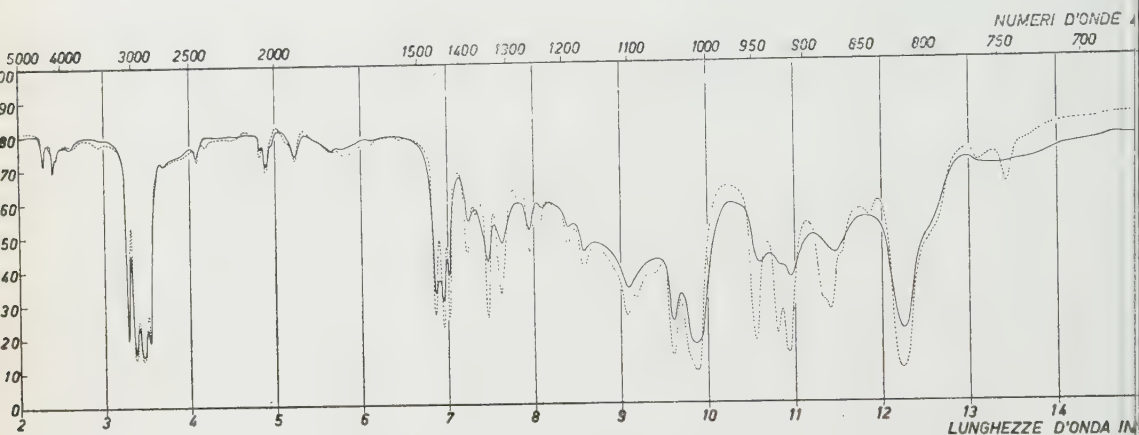


Figura 3. - Confronto tra gli spettri di assorbimento I. R. di un film di poli (vinilciclopropano) isotattico (linea tratteggiata) e fuso (linea continua).

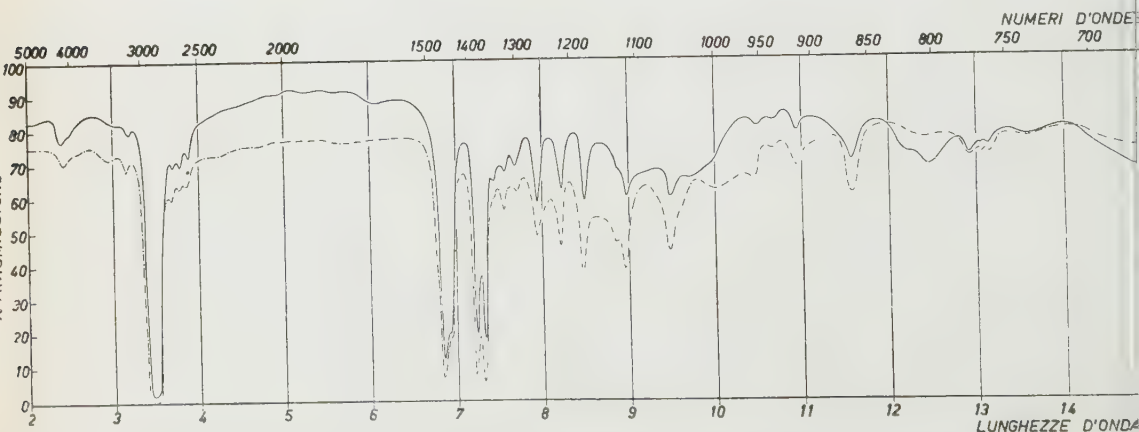


Figura 4. - Spettri di assorbimento I. R. del poli (3-metilbutene-1) isotattico (linea tratteggiata) e del di idrogenazione del poli (vinilciclopropano) isotattico (linea continua).

metilenici del ciclo, e che sono già presenti quindi, come le bande a 3101 e 3012 cm^{-1} , nello spettro del monomero in soluzione, nelle posizioni rispettivamente di 1450 e 1428 cm^{-1} . La terza banda di assorbimento che si trova in questa regione dello spettro I. R. del poli (vinilciclopropano), a 1463 cm^{-1} , deriva invece dalle vibrazioni di deformazione dei CH_2 della catena. Altro assorbimento legato alla presenza del gruppo ciclopropilico è quello a 1015 cm^{-1} , che è una deformazione del ciclo [9], e che è presente in tutti i derivati del ciclopropano [10].

TABELLA II.

Spettro I. R. del poli (vinilciclopropano) isotattico ⁽¹⁾.

Frequenza in cm^{-1}	Frequenza in cm^{-1}	Frequenza in cm^{-1}
733	1104	1865
746*	1169	1922
763*	1193	1960
794	1244*	2060
820	1263	2090
846 (forma II ^a)*	1282*	2200
868 (forma I ^a)*	1316	2250
877 (forma I ^a)*	1343	2420
886 (forma II ^a)*	1370*	2480
916	1389	2650
926*	1428	2740
950	1445	2874
1015	1463	2941
1044	1639	3012
1066*	1769	3101
1092*	1830	

Gli spettri I. R. delle due modificazioni differiscono in modo evidente nella zona 900–800 cm^{-1} , mentre nella zona restante dell'intervallo di frequenze studiato (5000–650 cm^{-1}) sono del tutto simili. La modificazione cristallina I^a

(1) Le bande contrassegnate da asterisco * dipendono dallo stato cristallino del polimero.

è caratterizzata dal flesso a 868 cm^{-1} e dalla banda a 877 cm^{-1} , mentre la modificazione cristallina II^a è caratterizzata dalle bande a 846 e 886 cm^{-1} e dall'intensificarsi della banda già presente nella prima forma a 746 cm^{-1} . Le altre bande (oltre alle quattro già citate che permettono di individuare la modificazione cristallina presente) dipendenti dallo stato cristallino del poli (vinilciclopropano), che scompaiono quindi nello spettro del prodotto portato a fusione (vedi figura 3), sono contrassegnate da un asterisco nella Tabella II.

Come verrà riferito in una Nota successiva, il processo di polimerizzazione qui impiegato, che noi avevamo definito come anionico coordinato, differisce dagli altri processi precedentemente noti per la polimerizzazione del vinilciclopropano, ed in particolare da quelli di natura cationica, per la grande regolarità non soltanto sterica ma anche chimica dei polimeri che si ottengono. Abbiamo infatti osservato che nella polimerizzazione cationica di questo monomero i fenomeni di isomerizzazione dell'unità monomerica risultano molto più pronunciati di quanto si verifica nelle polimerizzazioni cationiche delle α -olefine e portano a rottura del ciclo con formazione di unità monomeriche con strutture diverse.

Idrogenazione del poli (vinilciclopropano) isotattico. - Un campione di polimero isotattico, residuo eptanico, sottoposto ad idrogenazione con Nichel Raney ha fornito un prodotto che è stato separato in due frazioni, l'una solubile e l'altra insolubile in n. eptano a caldo. Lo spettro I. R. della frazione solubile è risultato equiparabile a quello di un poli (3-metilbutene-1), dotato di parziale cristallizzabilità. La frazione insolubile in n. eptano, all'analisi I. R., è pure risultata costituita da unità monomeriche derivabili dal 3-metilbutene-1, accanto però ad una sensibile quantità di unità non idrogenate. La figura 4 riporta lo spettro I. R. dell'estratto eptanico del polimero idrogenato e quello del poli (3-metilbutene-1) isotattico. In entrambi compaiono le bande a 1385 e 1366 cm^{-1} , derivanti dallo sdoppiamento della vibrazione di deformazione simmetrica del gruppo CH_3 , quando questo fa parte di un gruppo tipo $\text{>C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, e la banda a 1178 cm^{-1} di vibrazione di legame C-C caratteristica del gruppo isopropile.

L'idrogenolisi dell'anello ciclopropanico è quindi sostanzialmente avvenuta tra i due gruppi metilenici, in quanto non si rivelano bande corrispondenti a gruppi n. propilici. Questo risultato è in accordo con quanto noto sulla idrogenolisi di idrocarburi ciclopropilalchilici. Per idrogenazione, infatti, dall'isopropilciclopropano si ottiene il 2,3-dimetilbutano [11] e dal 1,1-dietilciclopropano si ottiene il 3,3-dimetilpentano [12].

Può essere qui interessante rilevare che per idrogenazione del vinilciclopropano monomero si ottiene invece solo il n. pentano [4], con apertura quindi del ciclo tra gli atomi di carbonio 1 e 2. Analogamente, per idrogenazione diretta del isopropenilciclopropano è unicamente ottenibile il 2-metilpentano [11] e così pure è noto come la riduzione del metilciclopro-

pilchetone porti spesso, accanto al carbinolo corrispondente, alla apertura del ciclo, con formazione del pentanolo-2 [4] [13]. Questi risultati, apparentemente in contraddizione, sono direttamente connessi con il già notato carattere insaturo del gruppo ciclopropilico per cui, quando esso è legato ad una funzione insatura (doppio legame olefinico, gruppo carbonilico), nell'idrogenazione si verifica preferenzialmente un meccanismo di « addizione 1,4 », in analogia con quanto accade per i dieni coniugati.

PARTE SPERIMENTALE.

Vinilciclopropano. — È stato ottenuto dal metilciclopropilchetone per riduzione a carbinolo e disidratazione. Seguendo metodi già descritti [14] il metilciclopropilchetone (P. Eb. 111-2°/765 mm; $n_D^{20} = 1,4226$; $d_4^{20} = 0,8968$) è stato preparato con resa dell'80% dal 5-cloro-pentanone-2 (P. Eb. 51-2°/8 mm; $n_D^{20} = 1,4366$; $d_4^{20} = 1,0510$) che è stato a sua volta ottenuto, con una resa del 60%, dall' α -acetobutirrolattone (P. Eb. 106-8°/5 mm; $n_D^{20} = 1,4558$). La riduzione del chetone a metilciclopropilcarbinolo (P. Eb. 122-3°/758 mm; $n_D^{20} = 1,4295$; $d_4^{20} = 0,8867$) è stata effettuata con LiAlH_4 , con una resa del 75%, secondo la procedura generalmente adottata (cfr. [4] [13]). La disidratazione del carbinolo è stata condotta a 200-210°, su KHSO_4 polverizzato, effettuando una lenta alimentazione in continuo e distillando un azeotropo ternario contenente acqua, olefina e carbinolo. Da questo, dopo essiccamento, per distillazione si è isolata l'olefina e si è recuperato l'alcool inalterato (30% del prodotto iniziale). L'olefina è stata purificata per rettifica in atmosfera di azoto. Rispetto al carbinolo reagito si è ottenuta una resa del 57% in vinilciclopropano (P. Eb. 40-1°/745 mm; $n_D^{20} = 1,4137$; $d_4^{20} = 0,7168$) (cfr. [4] [5]).

Polimerizzazione stereospecifica. — Il TiCl_3 impiegato (forma α) è stato preventivamente sottoposto ad un prolungato trattamento di macinazione in un mulino a palle di acciaio inossidabile, in atmosfera inerte ed in presenza di benzolo anidro quale mezzo disperdente.

Il TiCl_3 , così macinato sospeso in benzolo, veniva introdotto sotto azoto in un provettone di vetro munito di via laterale con rubinetto per l'immissione dell'azoto. Si introduceva in seguito l'alluminio-triisobutile in soluzione benzenica e quindi il monomero. Il recipiente, chiuso, veniva immerso in bagno termostatico e la reazione veniva condotta in assenza di agitazione. La polimerizzazione veniva interrotta per aggiunta di un eccesso di alcool metilico ed il polimero coagulato veniva filtrato e lavato con altro alcool addizionato di HCl . Dal filtrato i bassi polimeri oleosi solubili in metanolo si recuperavano mediante aggiunta di acqua, estrazione con eptano, lavaggi con acqua ed acidi dello strato idrocarburico ed evaporazione della soluzione. Il polimero solido veniva sottoposto a trattamenti di estrazione con i diversi solventi in estrattore tipo Soxhlet, fino ad esaurimento dell'estraibile. Le frazioni estratte venivano recuperate per precipitazione in metanolo, filtrazione ed essiccamento sotto vuoto.

Idrogenazione del poli (vinilciclopropano). - Un campione di 0,5 g di polimero, residuo eptanico, sospeso in 100 cm³ di eptano in presenza di 2,5 g di Nichel Raney, è stato sottoposto ad idrogenazione in un autoclave oscillante da 300 cm³, a temperatura di 170° ed a 180 atm. di H₂, per una durata di 18 ore. Il polimero recuperato è stato disciolto in tetralina a caldo e, dopo filtrazione, riprecipitato con metanolo e sottoposto ad estrazione con eptano. La frazione solubile è risultata costituire il 25 % del polimero totale.

DETERMINAZIONI FISICHE SUI POLIMERI.

Viscosità intrinseca. - Determinata in soluzione di tetralina a 135°, con viscosimetri a diluizione e caduta libera.

Temperatura di fusione. - Determinata con microscopio polarizzatore a tavolino riscaldante, adottando una velocità di riscaldamento di circa 1°C minuto.

Spettri di diffrazione ai raggi X. - Registrati su polvere di polimero con apparecchio di Geiger con anticatodo di Cu.

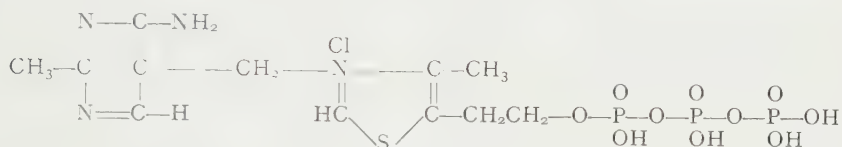
Spettri di assorbimento I.R. - Registrati su pellicole di spessore di qualche centesimo di millimetro ottenute per fusione dei polimeri.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, D. SIANESI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », VIII, 26, 418 (1959).
- [2] C. G. OVERBERGER, I. E. MULVANEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 81, 4697 (1959).
- [3] DEMJANOV, DOJARENKO, « Ber. », 55 B, 2718 (1922).
- [4] R. VAN VOLKENBURG, K. W. GREENLEE, I. M. DERFER, C. E. BOORD, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 3595 (1949).
- [5] V. A. SLABEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 74, 4930 (1952).
- [6] J. P. JONES, « Chem. Eng. News », n. 7, 454 (1949); U. S. 2.540.950, 2.540.949 -2/1951.
- [7] Ved. ad esempio E. VOGEL, « Fortschr. Chem. Forsch. », 3, 431 (1955); L. L. INGRAMHAM in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry* J. Wiley and S., N. Y. 1956, p. 519 sgg.
- [8] J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*. Flugge (1958), p. 459.
- [9] A. W. BAKER, R. C. LORD, « J. Chem. Phys. », 23, 1636 (1955).
- [10] V. A. SLABEY, « J. Amer. Chem. Soc. », 74, 4928 (1952).
- [11] R. VAN VOLKENBURG, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER, C. E. BOORD, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 172 (1949).
- [12] R. W. SHORTRIDGE et al., « J. Amer. Chem. Soc. », 70, 946 (1948).
- [13] V. A. SLABEY, P. H. WISE, « J. Amer. Chem. Soc. », 71, 3252 (1949).

Chimica biologica. — *Determinazione della Trifosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato* (*). Nota di ALESSANDRO ROSSI-FANELLI, FRANCO OLIVO, PAOLO FASELLA e FRANCESCA RIVA, presentata (**) dal Corrisp. A. ROSSI-FANELLI.

Nel 1952, con i miei collaboratori [1], abbiamo dimostrato per la prima volta la presenza nel fegato di un nuovo derivato della vitamina B₁, la trifosfotiamina od estere trifosforico della tiamina (TPT) ⁽¹⁾.



Successivamente, altri Autori hanno confermato il nostro risultato e dimostrata la presenza del TPT anche nel lievito ed in altri organi [2] [3].

Negli anni successivi siamo riusciti ad ottenere per sintesi l'estere puro ed allo stato cristallino ed a determinarne alcune proprietà chimiche, chimico-fisiche [4] e biologiche [5]. Per quanto riguarda le funzioni fisiologiche siamo ancora nel campo delle ipotesi. Abbiamo pensato ad un nuovo coenzima, analogo al DPT, ma con funzioni differenti, oppure ad una forma di deposito (inattiva) della cocarbossilasi, o, infine, ad un trasportatore di radicali fosforici, analogo all'ATP.

Per proseguire le ricerche in questa direzione si è reso necessario disporre di un metodo di dosaggio sensibile e specifico. Abbiamo perciò elaborato un procedimento per il dosaggio, prima in soluzioni pure e poi nei tessuti e liquidi biologici, della tiamina e dei suoi esteri fosforici. In questa Nota comunichiamo i primi risultati di queste ricerche, concernenti la applicazione delle metodiche da noi elaborate al fegato di ratto.

PARTE SPERIMENTALE.

Il fegato di ratto, appena prelevato, viene sospeso in un cilindro graduato (contenente approssimativamente tre volumi di HClO_4 0,3 N) allo scopo di misurare il volume dell'organo.

La sospensione viene omogenizzata, tenuta in bagno bollente per 2 minuti sotto continua agitazione, fredda in bagno di ghiaccio e centrifugata.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica biologica dell'Università di Roma e nel Centro di Enzimologia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) Nel testo si useranno le seguenti abbreviazioni: TPT = trifosfotiamina; DPT = difosfotiamina; MPT = monofosfotiamina; T = tiamina.

Il sopranatante viene portato a pH 6 con KHCO_3 solido; il precipitato è nuovamente estratto in acido perclorico a caldo, come sopra descritto, per due volte. I sopranatanti riuniti e neutralizzati vengono centrifugati, per eliminare il KClO_4 formatosi, e liofilizzati. Il residuo secco viene ripreso in un volume noto di acqua, centrifugato per eliminare la parte insolubile e conservato a freddo per le successive prove. Tutto il procedimento va compiuto allo scuro. È importante che non trascorrono più di cinque minuti tra la morte del ratto e la ebollizione dell'omogenato.

TPT, DPT (difosfotiamina), MPT (monofosfotiamina) e T (tiamina) vengono separati l'uno dall'altro mediante cromatografia su colonna di resina a scambio ionico, come precedentemente descritto [6]. La determinazione fluorimetrica è stata adattata all'estratto di organo nel seguente modo: ciascuna frazione contenente la tiamina, o uno dei suoi esteri fosforici, viene portata ad un volume esatto di almeno 15 ml e suddivisa in tre porzioni. La prima porzione (4,5 ml di estratto + 0,6 ml di acqua + 0,3 ml di NaOH 2 N) costituisce il *blank* [7]; la seconda porzione (4,5 ml di estratto + 0,3 ml di NaOH 2 N + 0,5 ml di ferricianuro potassico (2,5 : 10.000) + 0,1 ml di acqua) dà il valore della fluorescenza della prova in esame; la terza porzione (4,5 ml di estratto + 0,3 ml di NaOH 2 N + una quantità nota di tiamina o del suo estere fosforico in 0,1 ml di acqua + 0,5 ml di ferricianuro (2,5 : 10.000)) serve da standard interno. Le tre porzioni vengono lette al fluorimetro Klett usando per la eccitazione il filtro N. 597 e per la fluorescenza il filtro « tiamina ». I valori vengono espressi come percentuali della lettura data da una soluzione di solfato di chinino (1 : 1.000.000) in H_2SO_4 0,1 N.

La quantità di tiamina o del suo estere presente in ogni porzione viene così calcolata

$$E = \frac{B - A}{C - B} \times (\text{Standard})$$

ove E = μg di tiamina (o del suo estere) presenti nella porzione di estratto impiegata

A = lettura fluorimetrica della I porzione (blank);

B = lettura fluorimetrica della II porzione (prova in esame);

C = lettura fluorimetrica della III porzione (standard interno);

Standard = μg di tiamina (o del suo estere) aggiunti nella prova III.

Dal valore di E così calcolato si risale al contenuto in tiamina (o del suo estere) per 1 g di fegato tenendo conto dei volumi di estratto adoperati, delle diluizioni operate, del volume e della densità relativa (= 1,05) dell'organo.

I criteri seguiti per la scelta di queste condizioni sperimentali ed i controlli della specificità, riproducibilità e precisione del metodo e le prove di recupero verranno pubblicati nel lavoro *in extenso*.

I risultati sono riportati nella Tabella I.

La determinazione del TPT, separato dagli altri esteri della tiamina mediante cromatografia su resina a scambio ionico è stata eseguita anche con un altro metodo più specifico di quello fluorimetrico, basato sulla osser-

vazione che la trifosfotiamina, a differenza della difosfotiamina, non può funzionare da coenzima della carbossilasi. Secondo tale metodo, il TPT viene defosforilato per via enzimatica a cocarbossilasi, e quest'ultima viene poi dosata manometricamente con apocarbossilasi purificata dal lievito [8].

TABELLA I.

Contenuto in tiamina e suoi esteri fosforici del fegato di ratto.

Le determinazioni sono state eseguite fluorimetricamente dopo separazione mediante cromatografia su colonne di resina a scambio ionico. I valori sono espressi in µg/g di tessuto fresco.

N° di fegati uati per la preparazione dell'estratto	Tiamina	MPT	DPT	TPT
2	0,15 0,15	0,90 0,91	2,59	0,56
1	0,15 0,15	0,58 0,45	4,55	1,22 1,00
1	0,27	0,92	3,07 7,05	0,43 0,44
2	0,21 0,20	1,27	7,83 7,56	0,64
1	0,20	0,75	9,25	0,39
1				1,17
1				1,27
2	0,20 0,24	1,45 1,41	5,56	0,54
2	0,15 0,15		4,40	0,70
Valori medi ±	0,185 ±	0,96 ±	6,30 ±	0,76 ±
errore standard	0,012	0,12	0,72	0,09

Esperimenti di recupero dei composti puri aggiunti al fegato appena prelevato, prima della omogenizzazione, hanno dato rispettivamente: tiamina 80 %; MPT 90 %; DPT 80 %; TPT 87 %.

Uno studio sistematico delle reazioni di defosforilazione degli esteri di tiamina da parte della fosfatasi alcalina della mucosa intestinale di vitello [9] ha permesso di stabilire che in adatte condizioni di pH, concentrazione di fosfati inorganici ed enzima, temperatura, intervallo di tempo, ecc. una percentuale costante del TPT inizialmente presente viene trasformata in cocarbossilasi.

Per il dosaggio del TPT nel fegato si determina la attività cocarbossilasica: 1° della frazione di estratto contenente il TPT prima della incubazione con fosfatasi (allo scopo di valutare la eventuale presenza di tracce di cocarbossilasi non allontanate dal trattamento cromatografico); 2° di questa stessa frazione dopo incubazione con fosfatasi; 3° di questa stessa frazione addizionata con una quantità nota di TPT puro, dopo incubazione con fosfatasi (standard interno).

La quantità di TPT presente nel volume di estratto utilizzato per ogni determinazione manometrica è dato da:

$$\text{TPT} = \frac{E \times (\text{tpt})}{S - E}, \text{ dove}$$

TPT = μg di TPT presenti nell'estratto;

E = μl di CO_2 sviluppati dall'estratto incubato con fosfatasi;

S = μl di CO_2 sviluppati dall'estratto addizionato con TPT puro ed incubato con fosfatasi;

tpt = μg di TPT puro aggiunti all'estratto.

Dal valore di TPT così calcolato si risale al contenuto in trifosfotiamina per g di fegato tenendo conto dei volumi di estratto adoperato, delle diluizioni, del volume e della densità dell'organo.

Qualora la determinazione della attività cocarbossilasica prima del trattamento con fosfatasi abbia messo in evidenza la presenza di piccole quantità di cocarbossilasi, opportune correzioni vengono eseguite nel calcolo della quantità di TPT, in base ai dati sul comportamento di miscele di TPT e DPT puri incubati con fosfatasi.

Ulteriori dettagli metodologici e le prove di controllo, di recupero e di linearità verranno riferite nel lavoro *in extenso*.

I valori ottenuti in alcuni esperimenti sono riportati nella Tabella I.

TABELLA II.

Contenuto in TPT del fegato di ratto.

Determinazioni eseguite con il metodo manometrico dopo isolamento del TPT dagli estratti della tiamina mediante cromatografia su resina a scambio ionico. Ogni determinazione è stata eseguita su estratti di tre fegati di ratto omogenizzati insieme. I valori sono espressi in $\mu\text{g/g}$ di tessuto fresco.

Esperimento N°	I	II	III	IV	V	VI	Valori medi \pm errore standard
μg TPT/g di fegato	0,79 0,70	0,63	0,77	0,47	0,70	0,40	0,63 \pm 0,06

Prove di controllo hanno mostrato che il recupero del TPT puro aggiunto all'estratto immediatamente prima della cromatografia su colonna è del 85 % \pm 4 %; il recupero di TPT aggiunto al fegato immediatamente prima della omogenizzazione (all'inizio del procedimento) è del 77 % \pm 5 %.

DISCUSSIONE.

I nostri valori per la difosfotiamina sono simili a quelli ottenuti con il più recente e specifico metodo manometrico [8] e un poco inferiori a quelli ricavati con metodi precedenti da altri Autori [10]. Si può avanzare l'ipotesi che tale discrepanza sia dovuta al fatto che questi ultimi Autori hanno impiegato, come standard di riferimento, preparati commerciali di cocarbossilasi di non controllata purezza.

La trifosfotiamina e la monofosfotiamina che, a quanto ci risulta, non erano ancora state determinate negli organi animali, sono presenti in quantità quasi 10 volte minori di quelle della cocarbossilasi, ma superiori a quelle della tiamina libera. Non si può escludere che nelle primissime fasi del metodo (vale a dire prima o durante la omogenizzazione) si abbia ad opera delle fosfatasi dell'organo una parziale defosforilazione dei vari composti ad esteri inferiori o a tiamina libera. Tale eventualità che, del resto, va tenuta presente anche nell'interpretazione di tutti i dati fin'ora pubblicati sul contenuto in tiamina e derivati degli organi, è difficilmente controllabile.

Per quanto riguarda la trifosfotiamina, la lieve discrepanza tra i dati manometrici ($0,63 \mu\text{g/g}$) e quelli fluorimetrici ($0,76 \mu\text{g/g}$) ed il recupero apparentemente migliore ottenuto con il metodo fluorimetrico, devono, con ogni probabilità, essere attribuiti al fatto che piccole quantità di cocarbossilasi possono talora sfuggire alla colonna di resina impiegata per isolare il TPT e rimanere nella frazione contenente quest'ultimo composto. Queste piccole quantità di cocarbossilasi vengono dosate con il TPT nel metodo fluorimetrico, mentre non figurano nei valori calcolati sui dati manometrici.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. ROSSI-FANELLI, N. SILIPRANDI, P. FASELLA, « Science », **116**, 711 (1952).
- [2] K. H. KIESSLING, « Nature », **172**, 1187 (1953).
- [3] H. GREILING, L. KIESOW, « Zeitschrift für Naturforschung », **13 b**, 251 (1958).
- [4] A. ROSSI-FANELLI, N. SILIPRANDI, D. SILIPRANDI, P. CICCARONE, « Archives of Biochemistry and Biophysics », **58**, 237 (1955).
- [5] A. ROSSI-FANELLI, N. SILIPRANDI, D. SILIPRANDI, P. CICCARONE, *Proceedings of the International Symposium on Enzyme Chemistry*, Tokyo and Kyoto, 1957, p. 119.
- [6] A. ROSSI-FANELLI, F. OLIVO, P. FASELLA, F. RIVA, in corso di stampa.
- [7] H. G. K. WESTENBRINK and J. GOUDSMIT, « Enzymologia », **5**, 307 (1939).
- [8] V. BOFFI, E. BUCCI, A. LUCARELLI, « Intern. Zeitschrift für Vitaminforschung », **29**, 1 (1958).
- [9] A. ROSSI-FANELLI, P. FASELLA, F. OLIVO, P. VECCHINI, in corso di stampa.
- [10] T. KUSCH, J. HEINRICH, « Hoppe-Seyler's Z. f. Physiol. Chem. », **315**, 177 (1959).

Cristallografia. — *Armonicità orbitali e di coordinazione* (*).
Nota (**) del Socio UGO PANICHI.

Nell'intento di esaminare armonicità verificabili entro le singole particelle di un reticolato cristallino ⁽¹⁾, possiamo pensare i centri di due particelle ionicamente adiacenti, quali centri di altre superfici sferiche, suddividenti ciascuna particella in serie di strati, ritenendo possibili correlazioni armoniche fra tali schiere di superfici sferiche, che chiameremo Σ , e le schiere di superfici orbitali degli elettroni.

Per determinare i raggi delle orbite elettroniche possiamo ricorrere ⁽²⁾ alla formula $r = \frac{n^2}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1(1+1)}{n^2} \right\} \right]$, la quale però si riferisce ad un singolo elettrone, che descriva l'orbita attorno ad un nucleo di numero Z .

Ci si può invece rivolgere alle curve della densità elettronica, i cui punti di massimo corrispondono (con le loro ascisse) ai raggi delle orbite K, L, M. Qualcuna si trova disegnata in testi e periodici; altre si possono ricavare dagli elenchi numerici pubblicati in correlazione con l'equazione di Schrödinger ⁽³⁾. Tali curve peraltro sono riferite solitamente ad atomi liberi in campo ionizzante; per elementi in contatto ionico lungo file reticolari, servono le distanze fra i nuclei date dalle misure röntgenografiche.

I seguenti esempi sono rappresentati dalla fig. 1 per il *salgemma* e per la *silvite*, e dalla fig. 2 per la *fluorite*.

Raggi ionici. — I raggi ionici corrispondenti sono per Cl^- 1,81, per Na^+ 0,98 (Pauling), oppure 0,98 (Goldschmidt, Zachariasen), per K^+ 1,35; per F^- per Ca^{++} sono rispettivamente 1,36 e 0,99 (Pauling), oppure 1,33 e 0,94 (Zachariasen).

Raggi orbitali. — Sono riportati nella fig. 1 come circonferenze concentriche in O per il cloro, e come mezze circonferenze in O' e O'' per il sodio e per il potassio. Oltre ad esse (tracciate con segno grosso e corrispondenti ai massimi delle curve K, L di Na^+ e delle curve K, L, M di K^+ e Cl^-), figurano anche (tratteggiate) quelle che corrispondono ai minimi interposti fra detti massimi.

Analogamente nella fig. 2 e con i centri O, O', figurano le circonferenze che corrispondono ai massimi e ai minimi delle curve di densità elettronica di F^- e Ca^{++} . (In questa figura sono altresì tracciate le corde fra i punti di massimo e minimo delle suddette due curve).

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia.

(**) Presentata nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) U. PANICHI, due Memorie (M_1 e M_2) in « Accad. Naz. Lincei », 1957 e 1958; e Note in « Rend. Soc. Min. It. », 1959.

(2) C. A. COULSON, *Valence*, London 1953, p. 29.

(3) Son grato al dott. Carlo Reale, assistente di Fisica teorica, che ha calcolato le curve per Ca^{++} e F^- dagli elenchi di Hartree.

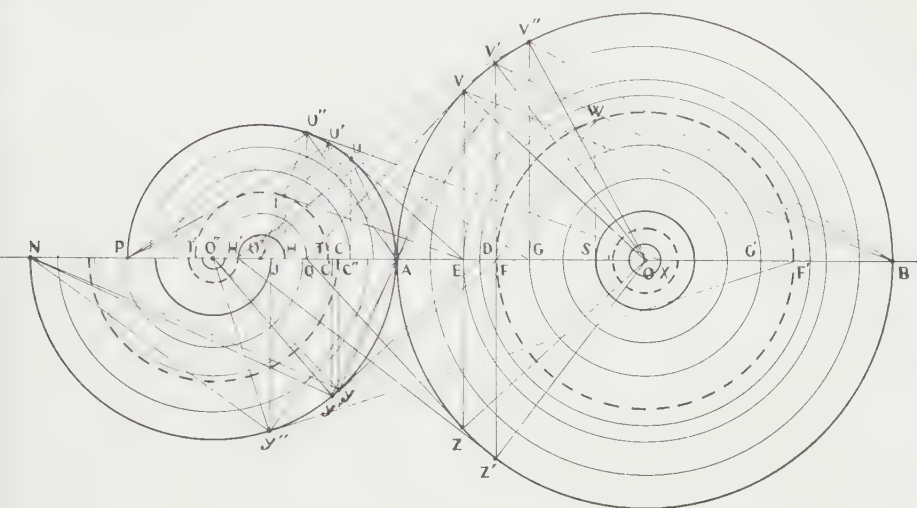


Fig. 1.

Le lunghezze dei segmenti che rappresentano i raggi orbitali nelle figg. 1 e 2, sono proporzionali ai valori assunti per i detti raggi, in modo che il raggio dell'orbita maggiore corrisponda rispettivamente ai surriferiti valori ionici.

I valori del seguente prospetto, pur corrispondendo a quelli desunti dalle curve (quali ad esempio in Coulson, loc. cit. e in Mott, Wave Mechanics), sono adattati per il disegno originale, in guisa che 1 mm esprima, grosso modo, $\frac{1}{100} \text{ \AA}$. Abbiamo inoltre che, come i raggi ionici ed orbitali sono spesso dati con approssimazioni intorno a qualche centesimo di angstrom, così approssimativo risulta anche il disegno; e l'errore è più sensibile nella misura e rappresentazione dei raggi minori.

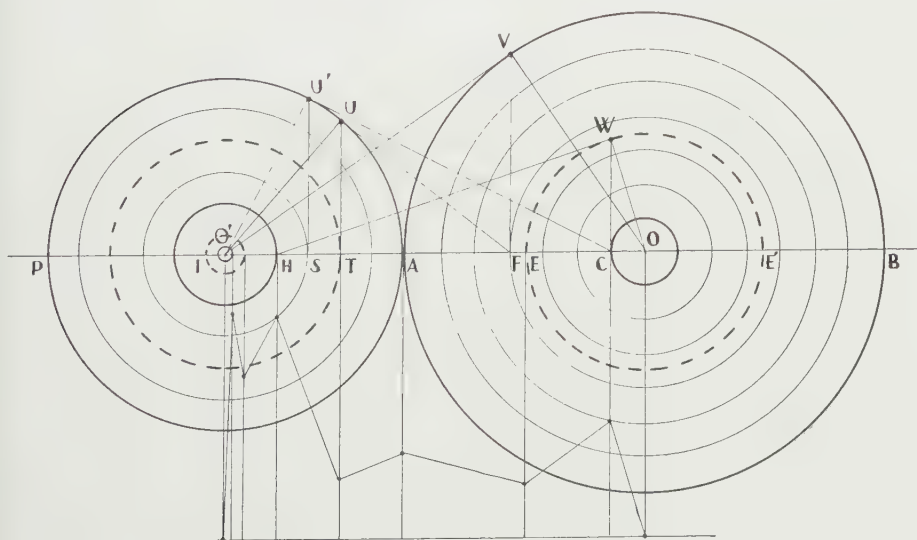


Fig. 2.

K		L		M	
10	20	38	108-109	181	Cl
16	48	96			Na ⁺
7-8	16-17	38-39	88-89	133	K ⁺
20	66	134			F ⁻
6	11	23-24	64	99	Ca ⁺⁺

Circonferenze Σ e Periodi σ . - In ambedue le figure sono tracciate (con segno sottile) altre circonferenze rispettivamente concentriche con le circonferenze orbitali. Intorno a ciascun centro queste Σ si succedono con equidistanza, cioè con un periodo costante; ed il periodo adottato è tale da risultarne la miglior coincidenza di alcune delle Σ con le orbitali concentriche. Indichiamo con $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, i periodi della fig. 1 (intorno ai centri O, O', O''), e con σ', σ'' i periodi della fig. 2.

Scelta del periodo. - I periodi scelti per il disegno non sono i soli possibili. Per determinare un periodo σ si può cercare dapprima quali sono i divisori degli intervalli fra orbite consecutive (una conveniente divisione in parti eguali può anche dar luogo ad un σ non intero). Ma per esaminare quale preferenza attribuire ai singoli periodi, occorre indagare le possibilità di gruppi armonici lungo l'asse dei centri, determinatevi dai centri stessi e dalle intersezioni con le Σ . E qui bisogna far distinzione fra i rapporti armonici che sempre sono geometricamente insiti in ogni distribuzione di particelle o di punti equidistanti secondo qualunque periodo costante (rapporti che, appunto perciò, noi non consideriamo, salvo il caso di correlazioni con altre coesistenti modalità) ed i rapporti esprimenti vincoli fra le orbite di due particelle adiacenti.

A questi ci riferiamo, con l'aiuto delle superfici Σ ; e quindi in correlazione coi periodi σ adottati. Notiamo la possibilità di adottare due o più σ , il che può porre in luce anche altri rapporti armonici. Notiamo inoltre che un periodo σ scelto per intervalli fra le orbite M ed L, si deve spesso ridurre

a $\sigma/2$ o $\sigma/3$ riguardo all'orbita K, operazione eseguibile anche per quarti armonici rispetto a terne di punti già definiti o definibili mediante il periodo σ .

Convenienti valori σ possono altresì permettere di riferire alle schiere Σ anche le superfici concentriche, esterne alle due particelle adiacenti, quali quelle che già abbiamo esaminato (M_2 - p. 151 e sg.).

Relazioni fra rapporti ϑ e periodi σ . - Riferendoci dapprima alla fig. 1, alla coppia Na^+ , Cl^- , ed al precedente prospetto, osserviamo anzitutto che fra i valori 96, 48, 16 per il sodio, il divisore 16 (oppure anche 8) può essere assunto come periodo σ_2 . Per il cloro invece abbiamo più divisori possibili. Ponendo, con libertà di $\frac{1}{100} \text{\AA}$, $\text{OA} = 180$, si avrebbe $180 = 12 \times 15$, $108 = 12 \times 9$, $180 - 108 = 72 = 18 \times 4 = 12 \times 6 = 9 \times 8$; $38 - 20 = 18$, $181 - 38 = 143 = 11 \times 13$, ecc.

Ora, assumendo per il sodio $\sigma_2 = 16$ (o 8), possiamo cercare un σ_1 in accordo armonico con σ_2 . Se, ad esempio, prendiamo come dati gli estremi A, P del diametro dell'orbita L del sodio, e tagliamo AP col punto T corrispondente al minimo fra L e K, il quarto armonico rispetto alla terna PTA cade (normale TU' e tangente U' G) nel diametro AB dell'orbita M del cloro. Infatti abbiamo $\text{PT}/\text{AT} = 3$, e prolungando PA col segmento x tale che sia $\frac{\text{PA} + x}{x} = 3$, risulta $x = 96$; e possiamo porre $\text{FG} = 96 - 72 = 24 = 2 \sigma_1$, (controllo eseguibile sul disegno originale, di cui la figura qui annessa è circa 1/5). Frattanto il gruppo (PTAG) è armonico con $\vartheta = 3$.

Tagliando ora il diametro AP col punto Q (traccia di una Σ), sarà $\text{PQ}/\text{AS} = 2$; e, chiamando X il coniugato di Q, per $\frac{\text{PA} + \text{AX}}{\text{AX}} = 2$, sarà $\text{AX} = 192$; è armonico il fascio U'' (PQAX) con $\vartheta = 2$, ed essendo $192 = 180 + 12$, sarà $\text{OX} = 12$ il raggio della Σ corrispondente, la quale risulta perciò quasi coincidente con l'orbitale K.

La figura mostra inoltre il fascio armonico U (PC'' AE) nel quale $\text{PC}''/\text{C}''\text{A} = 160/32 = 5$, ed allora, per $\frac{\text{PA} + \text{PE}}{\text{PE}} = 5$, risulta $\text{AE} = 48 = 4 \sigma_1$.

Notiamo che i due periodi 12 e 8, che vediamo associati nel contatto Na^+ , Cl^- , stanno fra loro in rapporto molto semplice $\sigma_2 = 2/3 \sigma_1$.

Passando al contatto fra K^+ e Cl^- , osserviamo che per il potassio possiamo porre $\text{O}''\text{A} = 132 = 12 \times 11$ e $132 - 88 = 4 \times 11$; inoltre $88 - 16 = 6 \times 12$, $132 - 17 = 115 = 5 \times 23 = 10 \times 11,5$.

Nella figura è adottato $2 \sigma_3 = 23$. Se tagliamo il diametro NA con C', abbiamo $\frac{\text{NA} + \text{AC}'}{\text{AC}'} = 4,67$ e per $\frac{264 + x}{x} = 4,67$ risulta $x = 72$; e cioè il quarto armonico di C' è F (fascio Y' (NC' AF)).

Se poi tagliamo NA col punto C della circonferenza orbitale, il corrispondente di C è D (circa $\text{ED} = \text{DF}$), ed è armonico il fascio Y (NCAD). Se tagliamo NA con J (orbita L), coniugato di J è F'.

Possiamo notare, nei gruppi ora considerati, la quasi coincidenza dei valori di $2 \sigma_1$ e $2 \sigma_3$.

Prendendo ora come base il diametro AB, alla normale in un suo punto (ad esempio E) corrispondono due tangenti confluenti in uno stesso punto dell'asse; per E sono VQ e ZQ (armonico il gruppo (BAEQ)). Per il punto F le tangenti di V' e Z' confluiscono in H' ed è armonico il gruppo (BFAH'). La figura mostra anche il fascio V'' (BGAP), nel quale abbiamo $BG/AG = \vartheta = 2,87$, da cui $AP = 192$.

Inoltre abbiamo il fascio W (F' SFT'), nel quale $F'S = 2 FS$ (cioè $\vartheta = 2$) e quindi $F'F = FT'$.

La fig. 2 corrisponde ad una fila diagonale del reticolato della fluorite. Per il fluoro, ponendo $OA = 134$ (intermedio fra 1,36 e 1,33), abbiamo $134 - 20 = 114 = 6 \times 19$, e possiamo porre $\sigma' = 19$. Per il calcio, considerando che ai raggi delle orbite sono assegnati valori 0,99-0,93 per M e 0,23-0,25 per L, e notando altresì che nel calcolo dei raggi orbitali risultano lievi differenze dal tener conto, oppure no, del fattore di scambio; possiamo attribuire alla differenza $O'A - O'H$, sia il valore $99 - 23 = 76 = 4 \times 19$, ammettendo perciò anche per σ'' il valore 19; sia il valore estremo $93 - 25 = 68 = 4 \times 17$, con $\sigma'' = 17$.

Attenendoci ad un valore intermedio, abbiamo posto $AH = 96 - 24 = 72 = 4 \times 18$; e quindi $\sigma'' = 18$.

Tagliando ora il diametro PA con T, si trova per il coniugato di T (fascio U (PTAF), $\vartheta = 4,4$) $AF = 57$, ossia $= 3 \sigma'$.

Tagliando poi PA col punto S, si trova per il coniugato di S (fascio U' (PSAC)) $AC = 115$, da cui $OC = 21$; e $20-21$ è il raggio dell'orbita K.

Ed ora tagliamo il diametro AB in F. Abbiamo già trovato che $AF = 57$, ed avremo $BF/AF = 3,7$, da cui $AO' = 98$ (fascio V (BFAO')).

Tagliando infine il diametro EE' col punto C, si trova armonico il fascio W (E' CEH).

Relazioni fra rapporti ϑ e rapporti ionici R/r . - Premettiamo che le distanze interorbitali, pur non essendo espresse con precisione, presentano una generica tendenza verso correlazioni semplici; così vediamo (fig. 1) l'intervallo fra O' ed A (dell'orbita L) diviso circa per metà da T, e così l'intervallo AS (orbite M, L) da F; e nella fig. 2 analogamente AH diviso per metà da T, ed AO da E.

Per vedere come rapporti armonici possano esprimersi in funzione dei rapporti fra raggi ionici, esaminiamo ora i gruppi e fasci aventi per base il diametro $2R$ dell'orbita anionica.

Nella fig. 1 $2R = AB$; chiamando Ω il punto in cui AB venga diviso in due segmenti $A\Omega = n\sigma_1$, e $B\Omega$, abbiamo $\vartheta = \frac{B\Omega}{A\Omega} = \frac{2R - n\sigma_1}{n\sigma_1}$; e se Ω' è il coniugato di Ω , posto $A\Omega' = x$, sarà altresì $\vartheta = \frac{2R - x}{x}$.

Consideriamo dapprima il caso che sia $x = 2r$; allora risulta

$$\vartheta = \frac{2R + 2r}{2r} = \frac{R}{r} + 1.$$

Ora negli esempî per il salgemma, abbiamo appunto visto questo caso nel fascio V'' (BGAP), nel quale $AG = n\sigma_1 = 4\sigma_1$, $AP = x = 2r$, e $\vartheta = 2,87$.

e poiché il rapporto fra i raggi ionici di Cl^- ed Na^+ è $= 1,87$, abbiamo $\vartheta - 1 = 1,87 = R/r$.

Un altro esempio è fornito dal gruppo (BEAQ), il quale può essere riferito tanto al salgemma (proiettato da V), quanto alla silvite (proiettato da Z). E qui non è $x = 2r$, ma per il salgemma $x = \text{AQ} = 2/3 r$, per la silvite $x = \text{AQ} = 1/2 r'$ (circa).

$$\text{Nel primo caso abbiamo } \vartheta = \frac{2R + 2/3 r}{2/3 r} = \frac{6R + 2r}{2r} = \frac{3R}{r} + 1,$$

$$\vartheta - 1 = 3 R/r \quad (6,6 - 1 = 5,6 = 3 \times 1,87).$$

$$\text{Nel secondo caso } \vartheta = \frac{2R + 1/2 r}{1/2 r} = \frac{4R + r}{r} = 4 R/r + 1$$

$$\vartheta - 1 = 4 R/r \quad (5,6 = 4 \times 1,38 \text{ (circa)}).$$

Riguardo alla fig. 2, osserviamo ora il fascio V (BFAO'), per il quale occorre il rapporto fra i raggi di F^- e Ca^{++} , che è $R/r = 1,36/0,99 = 1,38$. In questo caso abbiamo:

$$\vartheta = 3,76 \quad , \quad \vartheta - 1 = 2,76 = 2 \times 1,38 = 2 R/r.$$

Si possono riassumere i risultati precedenti nella formula

$$\vartheta - 1 = n R/r.$$

Rapporti armonici e numeri di coordinazione. — Come applicazione di questa formula, consideriamo ora i contatti fra una superficie sferica di dato

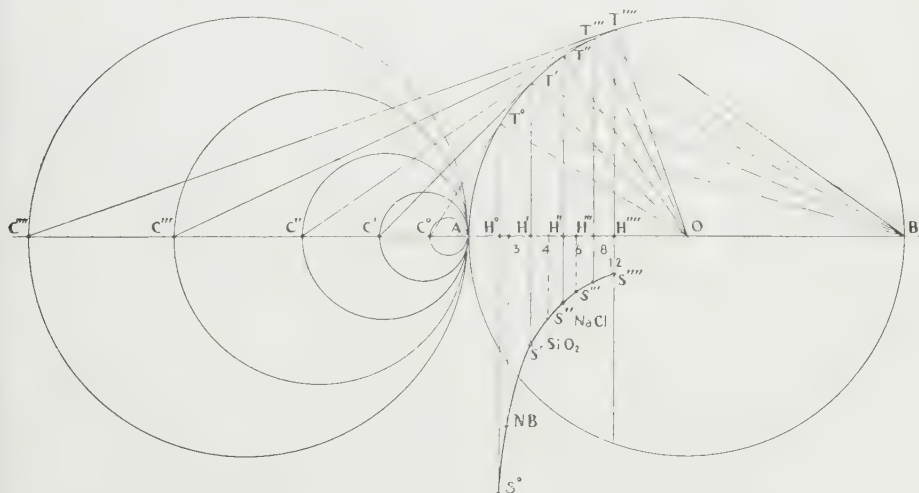


Fig. 3.

diametro $2R = \text{AB}$, cui attribuiamo carattere anionico, e tre successive superfici, che diremo cationiche (fig. 3) ed i cui diametri $2r' = \text{AC}'$, $2r'' =$

$= AC''$, $2r''' = AC'''$ determinino i rapporti R/r' , R/r'' , R/r''' , corrispondenti ai singoli numeri di coordinazione 3, 4, 6. Si abbia cioè

$$R/r' = 1/0,22 \text{ (e quindi } = 4,54)$$

$$R/r'' = 1/0,41 \text{ (= } 2,44) \quad R/r''' = 1/0,73 \text{ (= } 1,37).$$

Ora abbiamo i corrispondenti rapporti armonici:

$$\vartheta = \frac{2R + 2r'}{2r'} = \frac{2R - x'}{x'}, \text{ e analogamente } \vartheta'' \text{ e } \vartheta''',$$

dai quali si trova, per un dato valore di $2R$ (e qui supponiamo $R = 100$) $r' = 22$, $r'' = 41$, $r''' = 73$, e rispettivamente $x' = 30,5$, $x'' = 45$, $x''' = 59,3$, e

$$\vartheta' = 5,44, \quad \vartheta'' = 3,44, \quad \vartheta''' = 2,37.$$

Riportando ora sul raggio AO i segmenti $AH' = x'$, $AH'' = x''$, $AH''' = x'''$, i gruppi $(BH'AC')$, $(BH''AC'')$, $(BH'''AC''')$ sono armonici; si sarebbe quindi potuto individuare i punti H' , H'' , H''' anche mediante le tangenti $C'T'$, $C''T''$, $C'''T'''$ e le rispettive normali $T'H'$, $T''H''$, $T'''H'''$.

Allora C' , C'' , C''' hanno per coniugati H' , H'' , H''' ; e, come i punti C segnano il passaggio fra successivi gruppi di valori R/r , così i punti H lo segnano rispetto ai successivi numeri di coordinazione 3, 4, 6, 8.

Per questa ragione è segnata nella figura anche la circonferenza di diametro $AC'''' = 2R$, per individuare, con tangente e normale, il punto H'''' , il quale segna il confine per i numeri di coordinazione; infatti, avendo qui $r = R$, termina la possibilità di contatto fra particelle catione-anione; abbiamo invece il gruppo armonico $(BH''''AC''')$ con rapporto $\vartheta = 2$, il che corrisponde al contatto fra particelle eguali di un elemento; il punto H'''' indica appunto il caso della struttura compatta con coordinazione 12.

Riguardo all'altro estremo dei numeri di coordinazione, avanzando l'ipotesi di un punto H° quale confine del campo numero 3, ed osservando che risulta pressoché $AH' = H'H'''$ e $H'H'' = H''H'''$, abbiamo ritenuto di potere ammettere, con approssimazione, anche $AH^\circ = H^\circ H'$. Ora nel punto che così si ottiene, risulta AH° eguale ad $1/7$ del raggio AO ; e risulta altresì $\vartheta = 13$, e quindi anche $R/r = 12$.

È da osservare che prossimo al punto H° è il punto che esprime la posizione dell'azoturo di boro, per il quale abbiamo $x = 18,9$ (per $AO = 100$) e $\vartheta = 9,55$.

Notiamo inoltre che $BH'''' = 2AH''''$, e perciò il segmento $H^\circ H''''$ è compreso fra $1/7$ e $2/3$ del raggio AO .

Nella figura sono rappresentati i valori ϑ corrispondenti ai punti H , mediante i segmenti HS condotti normalmente ad AB ed ottenuti assegnando al segmento $H''''S''''$ (di lunghezza arbitraria) il valore 2; conducendo poi gli altri con lunghezze proporzionali, ed infine collegando i punti estremi con una curva da S'''' a S° .

Il confine S° corrisponde, nella nostra ipotesi, al massimo rapporto R/r finora noto, o ritenuto possibile, in riferimento a composti binari, dotati di netta struttura reticolare.

Il rapporto del generico gruppo armonico (BHAC) assume, in corrispondenza ai punti H° e H'''' (e quindi anche ai punti S° e S''''), i valori 13 e 2, cui corrispondono per il rapporto R/r i valori 12 e 1.

Riguardo ai composti mineralogici che qui possono esser presenti, non abbiamo esempli molto prossimi al confine H° , né quindi per valori molto grandi di \mathfrak{D} . I punti che li rappresentano risultano distribuiti nella porzione del raggio AO compresa fra $1/3$ e $2/3$ di AO. Se la percorriamo partendo da H'''' , possiamo notare che, mentre si passa da $\mathfrak{D} = 2$ a $\mathfrak{D} = 3$, si passa da $2/3$ ad $1/2$ di AO. In questo tratto troviamo ad esempio quasi coincidenti i punti della silvite (2,36) e della fluorite (2,37); così pure cuprite (2,45) e argentite (2,46). Sono invece realmente coincidenti cinabro e metacinnabarite (2,67). Presso il punto $1/2$ sono prossimi fra loro i punti di salgemma (2,90) e calcocite (2,91); nel tratto fra $1/2$ ed $1/3$ lo sono altre coppie come antimonite (3,04) e rutilo (3,05), molibdenite (3,78) e polianite (3,80). Sono inoltre coincidenti con le rispettive eteromorfie il rutilo, la pirite (3,45), la blenda (3,49); e, presso il punto $1/3$, il quarzo (4,41).

Ora, poiché nelle varie coppie che qui consideriamo, i componenti appartengono a differenti classi di simmetria; e poiché nei casi di polimorfismo tale diversità di classe è accompagnata da evidente semplicità di legami; possiamo domandarci se anche nei casi suddetti di quasi coincidenza dei due punti rappresentativi, e perciò di quasi identità di rapporti fra raggi ionici, non si verifichino, al tempo stesso, analogie inerenti alle constatabili correlazioni armoniche. E notiamo che, dati in generale due rapporti armonici $\mathfrak{D} = \frac{R+r}{r}$ e $\mathfrak{D}' = \frac{R'+r'}{r'}$ riferibili ai due componenti di una delle

coppie in esame, e supposto quindi $R/r = R'/r'$, risulta altresì $\mathfrak{D} = \mathfrak{D}'$; ed in virtù di tale eguaglianza, avverrà inoltre che (ponendo $2R = AB$ e $2R' = A'B'$) ad ogni punto D di AB tale da avere $\frac{AD}{BD} = \mathfrak{D}$, deve corrispondere su $A'B'$ il punto D' tale che sia anche $\frac{A'D'}{B'D'} = \mathfrak{D}$.

Ora, se D corrisponde alla intersezione di AB con una superficie orbitale o con una Σ armonicamente collegata con essa, è da presumere che anche D' possa corrispondere ad analoga intersezione sopra $A'B'$. Così ad esempio nelle figg. 1 e 2, dove i rapporti $\frac{AO}{AO''}$ (silvite) ed $\frac{AO}{AO'}$ (fluorite) son quasi eguali, troviamo che sono quasi eguali anche $\frac{AO''}{C'O''}$ ed $\frac{AO'}{TO'}$, e che il gruppo armonico (NC'AF) è corrispondente al gruppo (PTAF).

Ma la quasi eguaglianza fra \mathfrak{D} e \mathfrak{D}' non influisce, evidentemente, sulla diversità della classe di simmetria. Possiamo però rilevare la ricchezza di elementi di simmetria dominante le varie classi cui appartiene la quasi totalità dei composti binari naturali. In tale ricchezza si hanno simmetrie a comune fra classi diverse, e quindi anche corrispondenze fra i rispettivi legami armonici.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sulla germinazione scalare dei semi di *Xanthium italicum* Moretti^(*). Nota^(**) del Corrisp. CARLO CAPPELLETTI.*

La questione della germinabilità dei semi contenuti negli acheni del genere *Xanthium* è stata oggetto di numerose ricerche; in questa nota viene riferito solo su *Xanthium italicum* Moretti, specie annua assai diffusa e quasi invadente sulle dune del litorale Veneto. Si tratta in sostanza di un achenio legnoso, provvisto di due semi posti pressoché affiancati l'uno all'altro, nel quale al momento della germinazione si assiste quasi sempre alla nascita di una sola plantula, mentre l'altro seme resta quiescente. Biologicamente questo fenomeno fu interpretato come un meccanismo atto alla conservazione della specie, nel senso che la ritardata germinazione di un seme mette il frutto in grado di sopravvivere a condizioni sfavorevoli, e quasi sempre la germinazione del secondo seme ha luogo a distanza di tempo, in maniera da garantire la conservazione di un disseminulo.

Il problema fu quello di studiare sperimentalmente le condizioni che rendono possibile la germinazione e le cause della sospensione della germinabilità del seme (che possiamo dire gemello), che resta inibito, e perciò quiescente, nel maggior numero dei casi. Le cause possono essere ricercate o nell'impermeabilità del seme (come si verifica nelle Leguminose), oppure nella presenza di sostanze inibitrici, alcune delle quali sono già state messe in evidenza da Wareing e Foda (1957) per *Xanthium pennsylvanicum* e delle quali si dirà più oltre.

Aveva inoltre notevole interesse conoscere quale fosse la durata della vitalità di questi semi, sia se contenuti dentro il frutto, sia se liberati dal carpello, quando fossero tenuti nel terreno, cioè in condizioni identiche a quelle naturali. A questo scopo furono allestiti due gruppi di prove dei quali si riferirà separatamente, che durarono 4 anni; dette prove possono fornire un primo orientamento sulle condizioni naturali di vita dei semi. Sulla base di dette conoscenze sarà possibile proseguire in un secondo tempo all'analisi dei fattori di inibizione, la cui dimostrazione sembra incontri tuttavia alcune difficoltà ed incertezze.

I° GRUPPO DI PROVE.

Sono stati utilizzati frutti di *Xanthium italicum* raccolti sul litorale di Jesolo nel luglio 1957 e seminati in *vasi separati* su sabbia, raccolta sul litorale, perciò sullo stesso terreno in cui erano cresciute le piante madri, tra-

(*) Presentata nella seduta del 14 maggio 1960.

(**) Lavoro eseguito con contributi del C.N.R. per lo studio della vegetazione delle dune.

sportando la prova nell'Orto Botanico di Padova. I frutti rimasero nello stesso terreno per tutta la durata dell'esperimento, e se ne impiegarono sempre 50.

Furono distinti 5 lotti e precisamente:

1° lotto per controllo, con frutti normali (senza alcun trattamento);

2° lotto, come il precedente, ma con frutti ai quali fu *mozzata* prima dell'interramento la *porzione basale*; è questa la porzione del frutto verso la quale i semi portano l'embrione, quella cioè sita dalla parte opposta al rostro;

3° lotto di frutti ai quali fu *mozzata la porzione del rostro* (cioè la parte opposta a quella tagliata nel lotto 2°);

4° lotto con frutti raccolti sul litorale i quali portavano al momento della raccolta, *una plantula derivata dalla germinazione di un seme*. In questo caso può sorgere il dubbio che qualche frutto non contenesse più alcun seme, per essere germinato il seme gemello nella annata precedente. Tale ipotesi era però poco probabile, perché si è avuto cura di raccogliere frutti prevalentemente superficiali, vicini alla pianta madre della precedente annata. La plantula già germinata fu soppressa, ed utilizzato il seme gemello ancora quiescente. Al frutto fu *mozzata la porzione del rostro*;

5° lotto come al N. 4, cioè con frutti nei quali un seme era germinato, lasciando integro il frutto (controllo del precedente).

Scopo di queste prove fu di dimostrare: *a*) sui frutti normali l'effetto dovuto alle lesioni provocate sulle pareti carpellari asportando o la regione occupata dal rostro (3) oppure quella opposta in cui giace l'embrione (2), per confronto con frutti integri controllo (1);

b) la capacità di germinazione del secondo seme (così chiamiamo quello rimasto quiescente nel frutto dopo la germinazione del primo seme), e questo sia su frutti integri sia su frutti con il rostro mozzato, con l'intendimento in quest'ultimo caso di facilitare la penetrazione delle soluzioni circolanti nel terreno sia modificando la permeabilità, sia mettendo il seme in condizione di più facile rimozione degli inibitori.

I risultati delle prove, durante tre anni, sono raccolti nella Tabella I.

È necessario premettere che la semina fu effettuata alla fine di luglio e perciò in un periodo stagionale troppo avanzato e certamente non favorevole per questa specie alla germinazione, che in altre prove risultò avvantaggiata da una semina primaverile.

I risultati delle prove si possono così riassumere: comportamento del lotto di controllo (I), scarsissima germinabilità nel mese di luglio del primo anno, con appena il 7% e con una sola doppia germinazione, (cioè due semi contenuti in uno stesso frutto germinarono contemporaneamente); forte ripresa germinativa nel secondo anno dopo che i frutti svernarono nel terreno, con il 66% e numerose doppie; finalmente nel terzo anno si ebbe ancora il 5% di germinazioni. In totale sui cento semi (teorici) presumibilmente presenti in 50 frutti, si è avuta una germinazione del 78%, scaglionata in tre anni, con il massimo nel secondo anno.

TABELLA I.

I° GRUPPO DI PROVE	1 Frutti normali (controllo)	2 Frutti normali con base mozzata	3 Frutti normali con rostro mozzato	4 Frutti con primo seme già germinato rostro mozzato	5 Frutti con primo seme già germinato (controllo del N° 4)
Semina 31 luglio 1956 germinazioni in % dopo il 1° anno . .	7	26	55	52	0
Germinazioni % nel 2° anno	66	20	7	28	57
Germinazioni % nel 3° anno	5	0	0	0	0
% totale di germina- zioni	78	46	62	80	57

Nel lotto 2° si ebbe una germinazione del 26% nel primo anno e del 20% nel secondo, nulla nel terzo, con un totale del 46%.

Nel lotto 3° che subì la mozzatura del rostro, si ebbe una forte germinabilità nel 1° anno, 55%, e minore, 7%, nel secondo; totale 62%.

Nel lotto 4° nel quale si era avuta la germinazione di un seme ed al quale fu praticato il taglio del rostro, si ebbe nel primo anno una germinazione del 52% e del 28% nell'anno successivo, sicché in due anni si ebbe una germinazione complessiva dell'80%, che fu la maggiore di tutte le prove.

Nel lotto 5° (che costituisce controllo del lotto 4° dove i tegumenti carpellari non furono toccati, non si ebbe alcuna germinazione nel primo anno, ed il 57% nel secondo.

Si può concludere da questo primo esperimento che la semina tardiva rallenta moltissimo la germinabilità dei semi contenuti in un frutto integro, mentre la germinazione è possibile (ed anche in notevole misura) se il frutto viene alterato, in modo che le soluzioni circolanti nel terreno giungendo a contatto con il seme permettono a questo di sospendere la quiescenza. La zona più favorevole per praticare la mozzatura è quella del rostro, opposta all'embrione: questo perché le soluzioni sono obbligate ad investire il seme in tutta la sua lunghezza, cioè attraversare tutto il testa del seme e non soltanto la porzione prospiciente all'embrione. È ancora possibile una seconda

interpretazione: infatti tagliando il rostro le soluzioni si infiltrano nella cavità abbastanza ampia che sta fra l'endocarpo ed il seme, e mantengono umido tutto il seme ed in particolare l'embrione che è situato al fondo della cavità. Tagliando invece la porzione del frutto sita dalla parte dell'embrione, questo è maggiormente soggetto a variazioni di umidità e sono anche possibili periodi di essiccamento, che in generale sono dannosi alla germinazione di tutti i semi.

Il secondo seme (esper. 4-5) germina nel primo anno solo se il frutto viene mozzato nella parte del rostro, mentre non germina affatto se il frutto resta integro. Il frutto integro conserva invece la germinabilità del seme anche per tre anni, mentre la germinabilità non va oltre il secondo anno se il frutto fu leso, mettendo il secondo seme a contatto con l'ambiente attraverso una fessura. Le condizioni naturali, con frutti integri, e semina ritardata, mentre confermano la scarsa germinabilità durante il primo anno, mettono i semi in grado di fornire le massime germinazioni nel secondo anno, mentre un numero non piccolo di semi si conserva attivo per il terzo anno.

Nel caso della germinazione del secondo seme, questa è totalmente inibita dalla presenza delle pareti carpellari, per cui solo ledendo quest'ultime si può avere una ripresa vegetativa del secondo seme anche nel primo anno, cioè subito dopo la germinazione del primo, che in condizioni naturali resterebbe sicuramente quiescente.

II° GRUPPO DI PROVE.

Questo gruppo fu allestito non più ponendo le singole piante in vasi separati, ma mettendo tutti i frutti *nello stesso vaso* (di notevoli dimensioni) su sabbia di duna. Fu usato un vaso per ogni lotto. I frutti dopo la prova dell'annata venivano tolti dal terreno e tenuti per alcuni mesi invernali in laboratorio; essi venivano poi riseminati nell'annata successiva.

Le prove furono così distribuite:

1° frutti normali integri, raccolti sulla duna (dopo che avevano passato tutto il periodo invernale in sito o attaccati alla pianta madre, od ai piedi di essa). La semina fu effettuata il 12 marzo 1957;

2° frutti come nel lotto precedente, ma ai quali fu tagliata la porzione basale (quella verso l'embrione);

3° frutti ai quali fu tagliata la porzione del rostro;

4° semi isolati, tolti dal frutto.

I risultati delle prove (che si sono protratte per quattro anni), sono raccolti nella Tabella II.

A differenza del primo gruppo di prove qui siamo di fronte a semi che dopo aver passato l'inverno in condizioni naturali sulla spiaggia, furono raccolti alla fine di febbraio prima che iniziassero la germinazione in sito. In questa prova si è avuto cura di togliere le piante nate nella prima ondata germinativa, e di riseminare subito dopo i frutti (od i semi) ancora presenti e sullo stesso ter-

reno, dopo aver asportato tutte le plantule sviluppatesi in un periodo di 40 giorni, settacciando il terriccio sabbioso per togliere le radici di dette plantule. Una seconda ondata di germinazioni che va da fine aprile fino al luglio dello stesso anno, caratterizzò la capacità dei semi di uscire dalla quiescenza anche nello stesso anno, purché venissero asportate le piante nate nella prima ondata germinativa, le quali, se presenti, avrebbero inibito totalmente ogni ulteriore ripresa germinativa a detti semi, integri nel loro complesso, ma bloccati nella loro capacità germinativa per la presenza delle radici di altre piante.

TABELLA II.

II° GRUPPO DI PROVE	1 Frutti normali (controllo)	2 Frutti con amputazione della parte <i>basale</i>	3 Frutti con amputazione della parte del <i>rostro</i>	4 Semi liberati dagli involucri carpellari
Semina 12 marzo 1957 germinazioni in percento dopo 40 giorni	49 %	43	75	31
Risemina 23 aprile 1957 germinazioni dopo 2 mesi in % dopo il 1° anno	15 (64)	32 (75)	14 (89)	0 (31)
Risemina 7 marzo 1958 germinazioni nel 2° anno in %	4	0	1	0
Risemina 21 febbraio 1959 (in serra): germinazioni nel 3° anno in %	11	6	3	0
Risemina il 1° marzo 1960 (in serra): germinazioni nel 4° anno in %	11	2	0	0
Totale di germinazioni in %	90	81	93	31

I risultati delle prove raccolte nella Tabella II si possono così commentare: notevolissima la germinabilità del lotto 1° controllo, con il 49 % di germinazioni nella prima ondata ed il 15 % nella seconda. Si può dire che ogni frutto nei primi 40 giorni della semina abbia permesso la germinazione di un seme. Nella seconda ripresa (dopo che furono asportate tutte le radici

delle piante) vi fu ancora un 15 % di germinazioni con un totale di 64 % nel primo anno.

Risultati poco diversi si sono avuti nel lotto 2°, con frutti tagliati alla base cioè dalla parte dell'embrione, con 43 % di germinazioni nella prima ondata ed il 32 % nella seconda (numero questo che fu superiore al controllo), sommando 75 % di germinazioni.

Nel lotto 3°, con frutti amputati nella regione del rostro, si ebbe una prima ondata germinativa fortissima, del 75 %, ciò vuol dire che su 50 frutti ben la metà di essi fornì due piante contemporaneamente, mentre nella seconda ondata ovviamente il numero si ridusse al 14 %, dato che erano presenti solo 25 semi dei 100 semi potenzialmente presenti all'inizio della prova.

Scarso infine il numero della germinazioni del lotto 4°, con semi separati dal frutto, che fornì solo il 31 % di germinazioni (su un numero però modesto di semi, appena 16, data la difficoltà di aprire i frutti senza ledere il seme).

Nell'anno successivo, dopo che le piante dell'annata precedente (quelle della seconda ondata germinativa) furono tolte, si ebbe solo scarsissima germinabilità, quasi trascurabile, nei tre lotti rimasti.

Nel terzo anno i semi raccolti vennero liberati dall'involucro carpellare e rimasero circa 40 giorni in laboratorio durante il periodo più freddo; successivamente furono posti in serra caldo-umida per ritentare la germinazione, la quale dette valori alquanto elevati che furono rispettivamente: per il lotto 1° l'11 %, lotto 2° il 6 % e lotto 3° il 3 %: detti valori diventano rispettivamente per il lotto 1° il 44 %, per il 2° il 50 % e per il 3° il 75 % se questa percentuale viene calcolata sul numero effettivo dei semi ancora presenti. Un piccolo numero di semi recuperati appartenenti al controllo (dopo un altro periodo di quiescenza in laboratorio) hanno germinato all'inizio del quarto anno rispettivamente in ragione del 10 % del totale e dell'83 % dei semi effettivamente presenti e due per il lotto 2°. Nessuna germinazione per gli altri lotti il cui numero di semi era veramente esiguo perché già germinati negli anni precedenti.

I risultati di questa duplice serie di prove stanno a dimostrare come il problema della germinazione scalare dei semi di *Xanthium italicum* sia alquanto complesso e come numerosi fattori entrino contemporaneamente in giuoco e siano fra loro interferenti.

Le esperienze già ricordate di Wareing e Foda per *X. pennsylvanicum* attribuiscono grande importanza alla presenza di sostanze inibitrici che questi Autori estraggono con solventi diversi e separano mediante cromatografia su carta. Gli inibitori presenti negli embrioni verrebbero eliminati durante la germinazione; il testa del seme sembra impermeabile agli inibitori. La germinazione viene facilitata tenendo i semi in ossigeno puro; gli inibitori vengono facilmente dilavati nel seme nudo (privato del testa). La quiescenza è più spiccata subito dopo la raccolta, ma durante il periodo di essiccamento che segue, i semi a poco a poco emergono dallo stato di quiescenza e gli Autori suddetti pensano che ciò sia dovuto ad un aumento di permeabilità.

del testa e dei tessuti dell'embrione all'ossigeno; come conseguenza ne nasce un progressivo esaurimento degli inibitori.

L'ipotesi degli inibitori della germinazione trova tuttavia alcune difficoltà di interpretazione in quanto è stato dimostrato che la quantità estraibile di inibitori non varia nel tempo, mentre ha luogo un progressivo rallentamento della quiescenza del seme, per cui non si riesce a conciliare in quale modo la quiescenza diminuisca fino a cessare mentre non si osserva un'apprezzabile differenza nella quantità degli inibitori. Gli inibitori trovati in *Xanthium pennsylvanicum* hanno le stesse caratteristiche cromatografiche di quelli trovati da Evenari e Neumann (1952) nei semi di lattuga.

Le esperienze ora riferite su *Xanthium italicum*, le quali per il momento fanno astrazione dalla ricerca di inibitori specifici, ma hanno di mira una interpretazione su basi ecologiche della germinabilità dei semi, dimostrano che effettivamente ci troviamo di fronte ad una germinabilità di tipo scalare la quale non può essere spiegata con semplici fenomeni di permeabilità del tegumento seminale, e tanto meno del frutto, in quanto la struttura anatomica del testa è tale da funzionare da membrana semipermeabile. Vi possono essere perciò inibitori di due ordini: inibitori diretti, cioè contenuti nel seme e controllati da meccanismi diversi di esaurimento, inoltre inibitori che possiamo dire indiretti, rappresentati dalle secrezioni radicali delle stesse piante la cui presenza impedisce lo sviluppo dei semi rimasti quiescenti durante la prima ondata di germinazioni. Infatti si è veduto che, sia in frutti normali, sia in frutti mutilati nel carpello, ad una prima ondata di germinazioni può seguirne una seconda negli stessi frutti, a breve distanza di tempo, purché vengano tolte tutte le radici delle piante ivi cresciute, la presenza delle quali avrebbe assolutamente bloccata ogni ulteriore germinazione. Ritengo essere questa una forma di inibizione indiretta. La ripresa a breve distanza di tempo della seconda ondata germinativa dimostra che gli inibitori primari possono essere annullati sia in condizioni di frutto integro, sia e meglio ancora con il frutto mutilato. Infatti è più facile in quest'ultimo caso la penetrazione dei liquidi che imbibendo il seme asportano gli inibitori e permettono il più facile passaggio dell'ossigeno dell'aria stimolando la germinazione, come hanno provato anche le ricerche di Wareing e Foda.

Questa condizione viene confermata dalle osservazioni sui frutti raccolti in piena duna e germinati in sito, i quali produssero plantule dopo un riposo ed essiccamento di 40 giorni, ma solo a condizione che venisse praticata la mutilazione del rostro.

Il frutto costituisce una valida protezione del seme e ne gradua la germinabilità protraendola anche a distanza di tre e quattro anni. Semi tolti dagli involucri, anche se possono germinare con notevole rapidità, non sembrano avvantaggiati dall'assenza del frutto e la loro conservazione nel terreno diventa precaria. Il taglio del frutto a livello del rostro facilita la germinazione dei semi e spesso la coppia di semi dello stesso frutto germina contemporaneamente; solo raramente si ha germinazione contemporanea a frutto integro. Il periodo di più facile germinazione è quello primaverile e viene

favorito dal riscaldamento del terreno. È probabile che la presenza delle pareti carpellari, costituendo un ostacolo sia alla penetrazione delle soluzioni sia al passaggio dei gas, condizioni il meccanismo di esaurimento degli inibitori del seme; inoltre non si hanno prove per dimostrare una partecipazione diretta dei tessuti carpellari come apportatori di inibitori sulla germinazione del seme. A tale proposito sono in corso prove per dimostrare l'azione degli estratti delle pareti carpellari sulla germinazione ed analogamente sono pure in corso saggi per liberare il seme dagli inibitori dell'embrione ed indagare l'effetto del testa.

Le ricerche qui riferite hanno dimostrato in modo inequivoco che la presenza dei tessuti carpellari rallenta in ogni caso la capacità germinativa del seme; è sufficiente una piccola fessura che interrompa la continuità del carpello perché la germinazione venga facilitata, permettendo anche la doppia germinazione di entrambi i semi dello stesso frutto che raggiunse anche il 50% dei frutti. Con questa fessurazione viene facilitato l'apporto dell'ossigeno ed il passaggio delle soluzioni circolanti nel terreno, condizioni entrambe favorevoli all'eliminazione degli inibitori. Da notare la differenza dovuta alla posizione in cui viene operata la fessurazione del frutto, se cioè dalla parte del rostro oppure da quella opposta in vicinanza dell'embrione. La prima è la più vantaggiosa agli effetti dell'acceleramento della germinazione. Questo dimostra come sia tutta la superficie del seme interessata e non tanto la porzione più prossima all'embrione.

Concludendo:

Nelle prove sperimentali fatte per studiare la germinabilità dei semi di *Xanthium italicum* Moretti ponendo frutti in condizioni quasi identiche a quelle naturali e sullo stesso substrato sabbioso si sono potuti osservare i seguenti fatti:

1° i semi protetti dagli involucri del frutto conservano nel terreno una durata germinativa superiore a quattro anni;

2° nel frutto integro la germinazione è scalare e di solito nel primo anno germina un seme ed in quello successivo (o più tardi) il secondo seme;

3° dopo la germinazione (in natura) di un seme ed aver soppresso la plantula, il trapianto successivo nello stesso anno non è seguito da ulteriore germinazione del seme rimasto, che avviene solo nell'anno successivo. Tagliando però il frutto a livello del rostro (in frutti nelle condizioni di cui sopra) si ha ripresa germinativa nella proporzione del 50%, mentre se viene tagliata la base del frutto la percentuale si riduce al 25%. Una certa aliquota di semi rimasti dopo questa prova può germinare nell'anno successivo;

4° la germinazione è più facile nel periodo primaverile, mentre si compie in misura notevolmente più bassa se il seme subisce un essiccamento durante il periodo primaverile (messi da aprile a luglio);

5° in condizioni normali si ha il massimo di germinabilità dei semi quando il frutto sia stato privato del rostro (fino al 75%). Amputazioni dei frutti a livello della base sono meno vantaggiose alla germinabilità;

6° è fattore di inibizione alla germinazione la presenza di radici di altri individui di *X. italicum*: cioè si può osservare con gli stessi frutti una prima ondata di germinazioni ed una seconda ondata successiva a patto di aver tolto tutte le piante (e relative radici) e ripiantando nello stesso terreno gli stessi frutti;

7° fattori multipli intervengono nel regolare la germinazione scolare dei semi di *X. italicum*: la presenza di inibitori primari contenuti nel seme (e nel frutto ?) secondo l'ipotesi degli inibitori proposta da alcuni Autori, sembra essere la causa principale. La rimozione degli inibitori certamente dipende dalla presenza del frutto, il quale in ogni caso interviene limitando il passaggio dell'ossigeno, condizione sicuramente provata in quanto le lesioni del frutto favoriscono la germinazione dei semi;

8° semi privati del frutto non sempre hanno dimostrato di trovarsi in buone condizioni di germinazione. La presenza del frutto ha un ufficio importante, e soprattutto quello di prolungare la conservazione e la protezione del seme in istato di quiescenza.

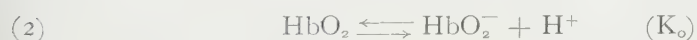
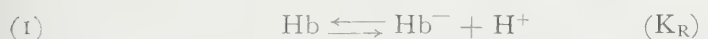
BIBLIOGRAFIA.

- CAPPELLETTI C. (1959). *Sulla germinazione dei semi di Xanthium italicum* Moretti, « N. Giorn. Botan. Ital. », n. s. vol. LXVI, p. 345.
- EVENARI M. e NEUMANN G. (1952). *The germination of lettuce seed*, « Bull. Res. Council Israel », 2, 75.
- WAREING P. F. e FODA H. A. (1957). *Growth Inhibitors and Dormancy in Xanthium seed*, « Physiologia plantarum », vol. 10, pp. 266-280 (e bibliografia in detto lavoro).

Fisiologia. — *La curva di dissociazione del sangue per l'O₂*^(*). *Determinazione delle costanti di equilibrio delle reazioni di combinazione dell'Hb con l'O₂*. Nota di RODOLFO MARGARIA, LUIGI ROSSI e SPARTACO MARCHI, presentata^(**) dal Socio R. MARGARIA.

È stato accennato in una Nota precedente (Margaria, Marchi e Rossi, 1960) che lo studio della reazione di combinazione dell'Hb con l'O₂ è complicato dalla dissociazione acidica del gruppo « O₂ sensibile » che facilita il legame dell'Hb con l'O₂: per questa ragione la reazione (3) procede da sinistra a destra più facilmente della reazione (4) e $K'_{O_2} > K_{O_2}$. Questa complicazione viene però superata dal fatto che queste due costanti di equilibrio sono legate tra loro da un coefficiente di proporzionalità, che è rappresentato dal rapporto fra le costanti di dissociazione del gruppo acidico « O₂ sensibile » per l'HbO₂ e per l'Hb.

Infatti, rappresentando le reazioni di dissociazione acidica dell'Hb e dell'HbO₂ e della combinazione dell'O₂ con l'Hb dissociata o non, con le seguenti 4 reazioni, nelle quali le costanti di equilibrio sono a fianco indicate,



ed applicando per ognuna la legge d'azione delle masse, è facile ottenere la formula risolutiva

$$(5) \quad \frac{K_{O_2}}{K'_{O_2}} = \frac{K_R}{K_O}.$$

E poiché K_R e K_O hanno lo stesso valore per tutte e quattro le unità fondamentali della molecola emoglobinica, è ovvio che la costante di equilibrio della reazione di ossigenazione dell'Hb⁻ (dissociata) sarà sempre legata a quella dell'Hb (indissociata) dallo stesso rapporto, anche se la costante stessa non ha lo stesso valore per tutte e quattro le unità fondamentali. Nella Nota precedente (Margaria, Marchi e Rossi, 1960) si era messo in evidenza che il rapporto fra HbO₂ totale – dissociata e indissociata – e l'Hb totale è dato da:

$$(6) \quad \frac{[\text{HbO}_2^-] + [\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}^-] + [\text{Hb}]} = K_{O_2} P_{O_2} \frac{K_O + [\text{H}^+]}{K_R + [\text{H}^+]}.$$

Poiché nella (6) K_{O_2} è in effetti l'espressione della risultante delle quattro costanti delle reazioni (7)–(10), esso varia con la saturazione, ma, per un

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

determinato valore di questa, è costante. Si può allora, conoscendo K_R e K_O , essendo stati determinati $[H^+]$ e P_{O_2} , calcolare il valore di P_{O_2} necessario per mantenere la stessa saturazione, quando $[H^+]$ è molto grande e approssimativamente risulti: $K_O + [H^+] = K_R + [H^+]$.

Apportando questa correzione a tutti i punti determinati sperimentalmente e riportati precedentemente (Margaria, Marchi e Rossi, 1960) si ottiene

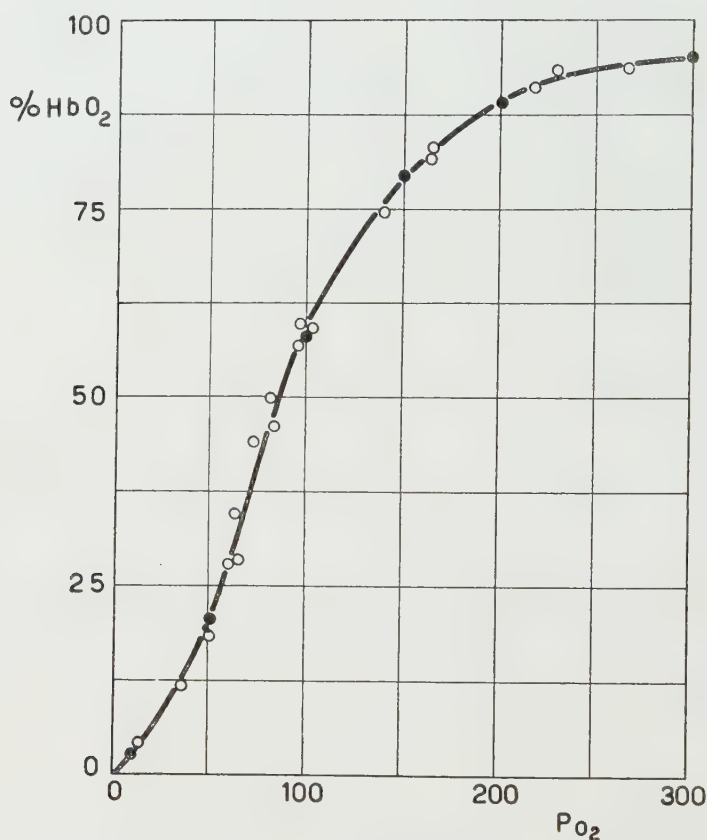
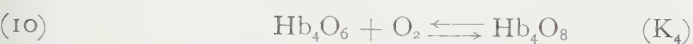
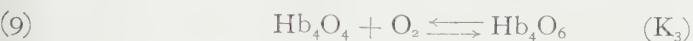
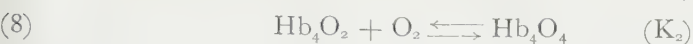
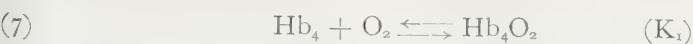


Fig. 1. - Curva di dissociazione dell'Hb per l'O₂ ottenuta dai dati di Margaria, Marchi e Rossi (1960) per $[H^+]$ tendente a ∞ :

- — ○ punti sperimentali
 ● — ● punti calcolati sostituendo nella (11) i valori delle costanti indicati nel testo

una curva che è l'espressione unicamente della reazione (4), con esclusione della reazione (3) (fig. 1).

Così corretta, la curva di dissociazione dell'Hb per l'O₂ può essere suscettibile di trattamento matematico relativamente semplice, tenendo conto che la reazione di ossigenazione si svolge in 4 stadi successivi; tale fenomeno è rappresentato dalle seguenti reazioni, le cui costanti di equilibrio sono a fianco indicate.



Applicando la legge d'azione delle masse ad equilibrio alle reazioni (7)–(10) si ottiene la formula (Adair, 1925)

$$(11) \quad S = \frac{\text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2} + 2 \text{K}_1 \text{K}_2 \text{P}_{\text{O}_2}^2 + 3 \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3 \text{P}_{\text{O}_2}^3 + 4 \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3 \text{K}_4 \text{P}_{\text{O}_2}^4}{4 (1 + \text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2} + \text{K}_1 \text{K}_2 \text{P}_{\text{O}_2}^2 + \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3 \text{P}_{\text{O}_2}^3 + \text{K}_1 \text{K}_2 \text{K}_3 \text{K}_4 \text{P}_{\text{O}_2}^4)}$$

nella quale S esprime la frazione di Hb saturata con O_2 .

Poiché a bassi valori di saturazione è particolarmente la prima reazione che ha importanza, mentre le successive hanno una parte progressivamente minore, può essere possibile calcolare K_1 tenendo conto soltanto della prima reazione e non delle altre.

La (11) diventa allora molto più semplice:

$$(12) \quad S = \frac{\text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2}}{4 (1 + \text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2})}$$

Su questo presupposto K_1 è stato calcolato a vari bassi valori di saturazione, dal 5 al 20%, e si è riscontrato che esso varia in funzione della saturazione: evidentemente il presupposto che la prima reazione sia la sola, e le successive reazioni di ossigenazione trascurabili, non è corretto, l'errore essendo tanto maggiore quanto maggiore è la saturazione: per S oppure P_{O_2} tendenti a 0 l'errore tende ad annullarsi; è possibile quindi ottenere il valore corretto di K_1 per estrapolazione. Si è perciò posto su un sistema di coordinate cartesiane il valore calcolato di K_1 alle varie saturazioni in funzione di S e di P_{O_2} : si è proceduto alla estrapolazione grafica (fig. 2).

L'uso della (12) per il calcolo di K_1 è già stato impiegato da precedenti ricercatori quali Paul e Roughton (1951) che, per ottenere valori attendibili di K_1 eseguirono determinazioni a valori bassissimi di S (< 0,01) ai quali l'errore è relativamente piccolo; essi eseguirono inoltre le determinazioni a $\text{H} = 9,1$ per tener conto soltanto della reazione (3) ed escludere quindi l'effetto di una variazione della $[\text{H}^+]$. Questo procedimento ha l'inconveniente della difficoltà tecnica di compiere analisi sufficientemente esatte a bassissimi valori di saturazione, su soluzioni di Hb in ambiente molto alcalino: l'errore compiuto nel trascurare le successive reazioni di ossigenazione dall'altra parte poteva essere apprezzabile.

Si può giungere ad un valore estrapolato più attendibile se il calcolo di questa costante viene fatto a partire dalla formula

$$(13) \quad S = \frac{\text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2} + 2 \text{K}_1 \text{K}_2 \text{P}_{\text{O}_2}^2}{4 (1 + \text{K}_1 \text{P}_{\text{O}_2} + \text{K}_1 \text{K}_2 \text{P}_{\text{O}_2}^2)}$$

che tiene conto oltre che della prima reazione (7) anche della seconda (8) essendo state trascurate le due ultime reazioni (9) e (10). A K_2 bisognerà allora assegnare un valore presumibile, che sia sicuramente non superiore al valore effettivo. L'errore implicito nel calcolo di K_1 ad ogni valore di saturazione, diventa così minore, come si rileva nella fig. 2.

L'attendibilità di questo procedimento è stata saggiata su una curva definita, essendo stato assegnato alle 4 costanti il valore di 1 per K_1 , K_2 e K_3 e il valore di 10 per K_4 . L'errore che si può compiere nel calcolo della costante anche scegliendo valori di saturazione non troppo prossimi agli estremi, cioè non inferiori a 0,05 e non superiori a 0,95, non è mai maggiore del 5 % circa.

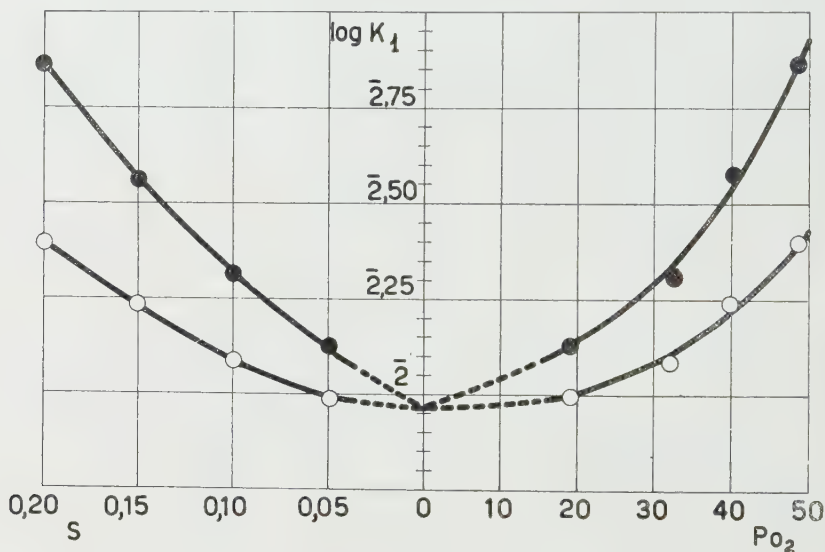


Fig. 2. - Valori di K_1 in funzione di S e di P_{O_2} .

● —● valori ottenuti mediante la (12)
○ —○ valori ottenuti mediante la (13), attribuendo un valore di $K_2 = 0,008$

Ottenuto il valore di K_1 , si può procedere al calcolo di K_4 usando un procedimento del tutto analogo a quello precedentemente descritto per K_1 ; a questo scopo si considera anziché la curva di saturazione dell'Hb, quella di desaturazione dell'HbO₂, che si ottiene ponendo la desaturazione ($1 - S$) in funzione di $1/P_{O_2}$; essa è matematicamente dello stesso tipo della normale curva di dissociazione del sangue per l'O₂, le costanti di questa curva essendo successivamente $1/K_4$, $1/K_3$, $1/K_2$ e $1/K_1$; infatti, con procedimento analogo a quello usato per ottenere la (11), applicando la legge d'azione delle masse alle reazioni (10), (9), (8), (7), si ottiene

$$(14) \quad 1 - S = \frac{\frac{1}{K_4 P_{O_2}} + \frac{2}{K_4 K_3 P_{O_2}^2} + \frac{3}{K_4 K_3 K_2 P_{O_2}^3} + \frac{4}{K_4 K_3 K_2 K_1 P_{O_2}^4}}{4 \left(1 + \frac{1}{K_4 P_{O_2}} + \frac{1}{K_4 K_3 P_{O_2}^2} + \frac{1}{K_4 K_3 K_2 P_{O_2}^3} + \frac{1}{K_4 K_3 K_2 K_1 P_{O_2}^4} \right)}$$

Tenendo conto soltanto della prima o delle prime due reazioni la (14) si riduce a forme più semplici, corrispondenti alle (12) e (13).

Il valore di K_4 può essere così ottenuto analogamente a quanto descritto per K_1 , per estrapolazione grafica a $1 - S = 0$, oppure a $1/P_{O_2} = 0$ (fig. 3).

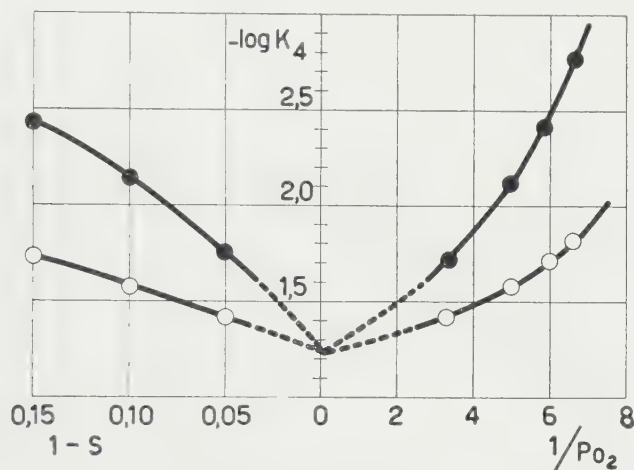


Fig. 3. - Valori di K_4 in funzione di S e di P_{O_2} .

- — ● valori ottenuti tenendo conto soltanto della prima reazione di desaturazione dell'Hb.
 ○ — ○ valori ottenuti tenendo della prima e della seconda reazione di desaturazione dell'Hb attribuendo a $1/K_3$ il valore 200.

Ottenuti i valori di K_1 e K_4 è possibile calcolare K_2 mediante la formula (13) assegnando a K_1 il valore ottenuto. Anche per il calcolo di K_2 si può partire dalla formula più complessa

$$(15) \quad S = \frac{K_1 P_{O_2} + 2 K_1 K_2 P_{O_2}^2 + 3 K_1 K_2 K_3 P_{O_2}^3}{4 (1 + K_1 P_{O_2} + K_1 K_2 P_{O_2}^2 + K_1 K_2 K_3 P_{O_2}^3)}$$

nella quale soltanto la reazione (10) viene trascurata, assegnando a K_3 un valore presumibile approssimato. L'errore che così si compie nel calcolo di K_2 tende ad annullarsi a bassi valori di saturazione, ai quali il valore di K_2 tende a diventare costante.

Soltanto quando il valore di K_1 ottenuto nella prima estrapolazione non fosse esatto, a bassissimi valori di saturazione, si rileverà una evidente irregolarità della curva che esprime i valori ottenuti di K_2 in funzione di S ; infatti essa tenderà a valori troppo alti o troppo bassi, qualora il valore di K_1 fosse in difetto oppure in eccesso rispetto a quello reale. In tal caso è facile apportare a K_1 la opportuna correzione.

Il calcolo di K_3 può ora essere fatto applicando la (11), essendo note le altre 3 costanti.

Ci è parso che il calcolo di K_2 e K_3 può essere fatto più semplicemente, quando siano note K_1 e K_4 mediante una modificazione della (11) nella:

$$(16) \quad \underbrace{\frac{K_1 P_{O_2}^2 (2 - 4S)}{4 S K_1 P_{O_2} (4S - 1)}}_y = \frac{1}{K_2} + K_3 \underbrace{\frac{K_1 P_{O_2}^3 (4S - 3) + K_1 K_4 P_{O_2}^4 (4S - 4)}{4 S + K_1 P_{O_2} (4S - 1)}}_x$$

Dando a y e x i valori indicati nella (16), che sono ben definiti in quanto S e P_{O_2} sono ottenuti sperimentalmente e K_1 e K_4 le costanti precedentemente calcolate, y è in effetti funzione rettilinea di x (fig. 4), come richiesto dalla (16); il valore dell'ordinata all'origine della retta è $= 1/K_2$ e la sua inclinazione è $= K_3$.

I valori delle costanti calcolate con questo procedimento sono risultati essere i seguenti:

$$K_1 = 0,00935$$

$$K_2 = 0,00840$$

$$K_3 = 0,00495$$

$$K_4 = 0,0546$$

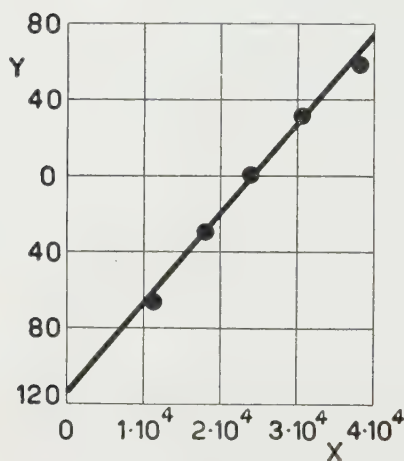


Fig. 4. - È rappresentata la funzione espressa dalla (16), ossia la funzione $Y = 1/K_2 + K_3 X$ nella quale i valori di Y e di X sono quelli indicati nella (16).

lore di $[H^+]$ le costanti indicate vanno corrette moltiplicandone il valore per il coefficiente:

$$\frac{K_O + [H^+]}{K_R + [H^+]} = \frac{3,42 \times 10^{-7} + [H^+]}{1,29 \times 10^{-8} + [H^+]}$$

BIBLIOGRAFIA.

- [1] ADAIR G. S., « J. Biol. Chem. », 63, 519 (1925).
- [2] MARGARIA R., MARCHI S., ROSSI L., « Rend. Acc. Naz. Lincei », 1960 in corso di pubblicazione.
- [3] PAUL W. e ROUGHTON F. J. W., « J. Physiol. », 113, 23 (1951).

Biologia. — *Il valore filogenetico della selezione naturale.* Nota (*) del Corrisp. GIUSEPPE COLOSI.

Di quelle che possono venir chiamate le tre grandi teorie dell'evoluzione, il lamarckismo, il darwinismo e l'ologenismo, è innegabile che la teoria della selezione dovuta a Carlo Darwin ebbe un'importanza preminente nella storia del pensiero scientifico.

Il lamarckismo e l'ologenismo ebbero minor fortuna. Il lamarckismo, perché comparso in opposizione al dogma della creazione e della fissità delle specie, dal quale o per convinzione, o per prudenza, o per semplice forza di abitudine i maggiori naturalisti del tempo preferivano non staccarsi. Lo ologenismo, perché comparso quando già la coscienza generale era stata guadagnata alla concezione darwiniana.

Il grande successo del darwinismo si deve al fatto che esso, al concetto dell'origine delle singole specie per volontà ed opera diretta di un agente soprannaturale, sostituì quello di uno svolgimento del mondo organizzato per cause « meccaniche », basandosi su numerosi dati di fatto accuratamente raccolti (sopravvivenza di una parte spesso minima dei nati, ereditarietà di piccole differenze individuali casualmente insorte, idoneità a determinati ambienti o a determinati generi di vita attribuibile a particolari caratteri morfologici o fisiologici, concorrenza vitale) e facendo assurgere la selezione naturale ad agente costruttore, determinatore di nuove linee filitiche.

La dottrina darwiniana svincolava il problema della realizzazione delle forme viventi da ogni pregiudizio di cause finali e di disegni premeditati, risolvendolo in maniera facilmente comprensibile con le sole cause efficienti « meccaniche », e considerando le forme organizzate come il risultato di quelle variazioni ereditarie insorte accidentalmente e disorientatamente che per caso risultassero favorite dalle accidentalità del mondo circostante. Essa guadagnò rapidamente terreno, per la facilità con cui, ammettendola, si riusciva a spiegare il fenomeno dell'evoluzione. « Sa logique est apparemment irresistible; mais pour que la chaîne de ses arguments garde sa force convaincante, il faut que chacun des anneaux soit solide; or il y en a un [e non è il solo!] qui, avec le temps, s'est rompu, entraînant la ruine partielle de l'explication darwinienne: c'est le phénomène de la mort différentielle, clé de voûte de l'édifice » (Cuénot).

Il darwinismo in poche parole, postula: 1° che le variazioni accidentali e disparate ereditabili (mutazioni dei genetisti) abbiano valore nell'origine di nuove specie e di nuove linee filitiche; 2° che tali mutazioni possano venire accuratamente discriminate dai fattori esterni, dando così presa alla selezione naturale; 3° che le mutazioni favorite volta per volta dalla selezione

(*) Presentata nella seduta del 14 maggio 1960.

naturale si accumulino, dando luogo a tutte le strutture correlate che caratterizzano le diverse linee fletiche e le singole specie.

Ebbene, nei cento anni trascorsi dalla pubblicazione della memorabile opera di Darwin, la fiducia nella validità dei tre caposaldi della teoria è stata fortemente scossa; né a ristabilirla son valsi i recenti conati di un gruppo di neodarwinisti. Ed è veramente singolare che, dopo un secolo, i neodarwinisti non si siano mostrati in grado di rispondere soddisfacentemente alle non lievi obiezioni che cominciarono ad essere rivolte al darwinismo da Naegeli, Mivart, Wigand, E. v. Hartmann, Broca, Romanes, Seeborn, ecc. ecc. indi da Plate, O. Hertwig, Driesch, Goebel, Metcalf, Cuénot, Berg, Dürken, Fraipont, Woltereck, Caullery, Remane, Rabaud, Grassé, Bertalanffy, Stammer, Cannon, Brough, Vandel, ecc. ecc., e che per sostenere la loro tesi siano costretti a ricorrere all'argomento della possibilità di realizzazione del supponibile, di attuazione dell'incontrollabile, di effettuazione dell'altamente improbabile, o ad edificare ipotesi su ipotesi per sostenere i punti deboli della teoria.

Certo è che basta restare in dubbio sul valore attribuito alle mutazioni fortuite, sulla cumulabilità coerente di esse e sulla azione discriminatrice intraspecifica della selezione naturale, perché il darwinismo e, a maggior ragione, il neodarwinismo vengano a mancare dei requisiti per costituire una teoria esplicativa dell'evoluzione dei viventi.

Orbene nemmeno i biologi più inclini al darwinismo sono disposti ad affermare senza riserve la validità dei tre principi necessari alla teoria. «Ob Häufigkeit, Richtung, Grad und Selektionswert der rein zufälligen Mutationen, die wir bis jetzt kennen allein genügten, um die Gesamtheit der Formwandlungen der Stammesgeschichte zu bestreiten, lässt sich noch nicht beurteilen». Le strutture complesse «lassen sich durch die Häufung und Naturauslese gelegentlich auftretender Mutationen, wie wir sie bisher kennen, noch nicht befriedigend erklären» (Kühn, 1959). «The inadequacy of the experimental foundation of the theory of natural selection must be admitted, I believe, by its followers as well by its opponents» e, nonostante i calcoli matematici su basi puramente ipotetiche «whether the combined forces of mutation and selection are sufficient for a sustained progressive evolution is, nevertheless, not immediately clear» (Dobzhansky, 1939). La genetica delle popolazioni, espressamente dedicata allo studio della selezione naturale con metodi statistici, «in spite of many assertions to the contrary, it has also failed to throw any light upon evolution above the subspecific and subspecific level of the investigations»; né può accettarsi «as a dogma that all phenomena of evolution, on any level, are based upon selection and accumulation of micromutations», e «the contention that subspecies are species in nascendo is thus based upon wishful thinking and not upon facts» (Goldschmidt, 1949). Perfino il corifeo del neodarwinismo confessa che «it must be admitted that the direct and complete proof of the utilization of mutations in evolution under natural conditions has not yet been given» (Huxley, 1948).

Simili espressioni circospette abitualmente affiorano negli scritti dei neodarwinisti e si rimane perplessi dinanzi alle recise affermazioni di qualche proselite di Huxley che « la selezione naturale è un processo continuamente operante e lavora con grande finezza e precisione. Può essere secondo i casi che vengono man mano precisati dai genetisti [perché escludere gli ecologi?] più o meno severa, ma è sempre all'opera. Ogni carattere di qualsiasi organismo è sempre sotto il controllo della selezione, che in ogni momento della vita della specie decide quali siano le qualità e l'intensità del carattere compatibili con le esigenze » (Montalenti, 1959).

Rincuorati dall'aver sbrigativamente risolto il problema, gli ultradarwinisti, dalla semplice affermazione che la selezione è onnipotente in materia di filogenesi, desumono che la filogenesi è determinata dalla selezione naturale, la quale vien fatta agire nel momento, nel luogo e nel modo più confacenti.

La maggior parte dei biologi dissente dagli ultradarwinisti.

Le mutazioni disordinate e fortuite non han mai fornito esempi di inizio di una nuova struttura, ma solo di alterazioni formali e funzionali o di ripetizione di qualche carattere preesistente, con conseguenze tanto più dannose per quanto più sensibile è la deviazione dal tipo originario. Le mutazioni disorientate e fortuite ci mostrano – come mette bene in rilievo Caudery – non la trasformazione di una in un'altra specie, ma le numerose forme diverse che può assumere una specie, quando la sua costituzione subisca alterazioni ereditarie compatibili con la vita.

La necessità sentita da non pochi darwinisti e non darwinisti di postulare macromutazioni (generazioni eterogene di Kölliker, mutazioni sistemiche di Goldschmidt) per spiegare la macroevoluzione – cioè la filogenesi –, limitando il valore delle comuni mutazioni fortuite (micromutazioni) alla microevoluzione – cioè alla sola formazione di entità subspecifiche – è già una confessione delle difficoltà che si incontrano per potere attribuire a queste significato filogenetico. Ma gli ultradarwinisti sostengono che le specie e le più alte categorie sistematiche si formano per accumulo di micromutazioni operato dalla selezione naturale. La quale peraltro non è una entità concreta, bensì il risultato dell'azione che molteplici agenti del mondo esterno regolarmente o accidentalmente esercitano sugli organismi e da cui questi possono trarre vantaggi o svantaggi. Ora, per poco che si rifletta alle condizioni a cui si trovano esposti gli organismi in natura, alle oscillazioni periodiche e agli sbalzi imprevisi di temperatura, di pressione, di quantità di alimento, alle variazioni di composizione chimica dell'ambiente, di umidità, di illuminazione, alle piogge, ai venti, ecc., solo che si rifletta a ciò, si comprende facilmente come la selezione naturale non può agire con la finezza desiderata e necessaria. Io direi che la selezione naturale è molto grossolana a confronto della selezione artificiale, né sia in grado di operare troppo sottili discriminazioni.

Le piccole differenze delle mutazioni fortuite non presentano di regola nessun vantaggio decisivo rispetto alla condizione originaria. Quindi per spiegare la somma delle micromutazioni univoche necessarie per raggiungere

quel grado di utilità indispensabile per la discriminazione, bisogna che si ricorra ad un principio diverso da quello della selezione naturale. Ma allora - osserva E. v. Hartmann - non si capisce perché tale principio esplicativo dovrebbe perdere improvvisamente ogni suo valore non appena un carattere comincia a diventare effettivamente utile, cedendo completamente il suo posto alla selezione naturale. Pretendere che la selezione naturale, per migliaia di generazioni successive, abbia favorito piccole modificazioni di uno o due ciuffetti di peli, facendoli divenire appena appena utili a qualcosa e finalmente trasformandoli nelle corna dei Rinoceronti, significa volerle attribuire il dono alla preveggenza.

D'altra parte caratteri morfologici molto importanti a tutti i livelli della gerarchia sistematica possono dar poca presa alla selezione naturale, per la quale è perfettamente indifferente che un animale abbia l'organizzazione di un Crostaceo, di un Mollusco o di un Vertebrato, che una pianta presenti le strutture delle Monocotiledoni o delle Dicotiledoni, che le foglie siano opposte o inserite secondo un'elica ed abbiano il margine liscio o dentellato, che i petali di un fiore siano quattro o cinque e siano liberi o saldati alla base, che un Diplopode abbia le antenne di soli sette articoli anziché di sei o di otto, che lo scheletro di un Radiolario, la cuticola di un Gordiaceo, l'inserzione delle penne di un Uccello presentino questo o quel disegno: la funzionalità può essere assicurata in maniera ugualmente soddisfacente rispetto alle contingenze del mondo esterno.

Esistono altri fatti difficilmente attribuibili all'opera della selezione. La spiritromba dei Lepidotteri è stata conseguita certamente a partire da una condizione assai meno specializzata. Non si comprende per quale oscura ragione la selezione naturale abbia potuto favorire l'inizio e il progresso di una conformazione che evidentemente non procura vantaggi a confronto dell'apparato masticatore di tanti altri Insetti e delle stesse larve dei Lepidotteri, in grazia del quale è possibile godere di un alimento vegetale più abbondante e meno aleatorio di quanto non sia il nettare dei fiori. Ché se poi si volesse affermare che le possibilità mutazionali del ceppo dei Lepidotteri erano tali per cui il loro apparato boccale era avviato verso la spiritromba e che solo su tali basi poteva operare la selezione, allora noi siamo autorizzati a considerare l'opera di questa come superflua o puramente accessoria.

Watson (1951), che pur ha tentato di conciliare i fenomeni paleontologici con le odierne vedute neodarwiniane, è costretto a convenire che molte ortogenesi non possono ragionevolmente venire attribuite alla selezione naturale. Uno dei casi in cui questa sembra da escludere è quello presentato dall'evoluzione dei Labirintodonti, il cui scheletro cefalico cambia considerevolmente ed unidirezionalmente per tutto il lunghissimo tempo che intercorre tra il carbonifero inferiore e la fine del trias, e durante il quale alla vita essenzialmente acquatica dei primi rappresentanti del gruppo fece seguito una vita semiterrestre (acquatica nel solo periodo larvale) con successivo ritorno finale alla vita acquatica. Nel corso di esistenza del gruppo si manifestò un progressivo appiattimento del capo seguito da analogo appiattimento della

porzione anteriore del tronco ed una imponente riduzione delle ossa da cartilagine. Correlativamente alle profonde modificazioni della forma generale del capo avvenivano modificazioni che permettevano alla bocca di aprirsi adeguatamente, che davano spazio alle orbite e che fornivano alla testa un'impalcatura abbastanza solida per resistere allo sforzo a cui era soggetta per azione dei possenti muscoli della mascella. Queste modificazioni correlative « consequenziali » — aggiunge Watson — sono adattive nel senso che mettono l'animale in grado di funzionare pur avendo assunto una nuova forma; non si tratta di adattamenti attribuibili alla selezione naturale « but arise within the animal in itself from same cause still unknown, which is in any rate not directly determined by any discoverable feature in its surroundings either living or nonliving ». Aggiunge ancora Watson che analogo decorso delle modificazioni evolutive si riscontra in quasi tutti gli ordini dei Batraci e che, qualora si volessero attribuire alla selezione naturale le modificazioni secondarie « consequenziali », rimarrebbe inesplicabile la straordinaria somiglianza delle manifestazioni di adattamento in vari rami filitici affini, come se fossero precluse altre possibilità strutturali. Perciò, anche se si possono addurre esempi di ortogenesi interpretabili come ortoselezione, vien fatto di chiedersi se le presunte ortoselezioni non siano dovute alle medesime cause generali da cui dipendono quelle ortogenesi per le quali sembra doversi escludere l'opera costruttiva della selezione naturale.

Il fatto non infrequente che l'ortogenesi conduca a realizzazioni svantaggiose, tanto da provocare l'estinzione della specie e di interi gruppi sistematici, non è spiegato esaurientemente dai neodarwinisti. Essi dicono che per opera della selezione naturale si accentuavano certi caratteri vantaggiosi da cui venivano portati a rimorchio, quali espressione dei medesimi geni, i caratteri svantaggiosi. Una simile spiegazione serve solo per sfuggire alle difficoltà. Tutto sommato, la selezione naturale, anziché perseverare spingendo le specie per una via sempre più pericolosa, avrebbe potuto fermarsi a tempo debito, prima cioè che gli svantaggi superassero i vantaggi.

L'abuso del principio della selezione è evidente, allorché un dato risultato, che in un caso dovrebbe prodursi per opera o col concorso della selezione naturale, in altri casi vien raggiunto con l'incontestabile assenza di tal principio esplicativo. Così, per esempio, il mimetismo è stato attribuito all'utilità che una specie poco difesa ricaverebbe dal rassomigliare ad un'altra specie fornita di mezzi di difesa. Ma, se questo ragionamento può applicarsi a specie che convivono nei medesimi luoghi, bisogna riflettere che specie le quali vivono in regioni lontanissime possono rassomigliarsi straordinariamente senza che nessuna di esse ricavi vantaggio da tale rassomiglianza.

Difficilmente i darwinisti possono riuscire nell'impresa di persuadere il pubblico competente che gli organi complessi siano dovuti ad accumulo di mutazioni accidentali, variamente succedutesi nel tempo, protette da accidentali circostanze. « Presque tous le biologistes conviendront que l'on rencontre dans la nature des traits dont le seul fortuit ne saurait rendre compte, fût-on même à la sélection la part la plus belle et lui accordât-on le rôle di

infallible et infatigable trieuse» (Rostand, 1932). Le strutture di ogni organismo e di ogni organo sono correlate; e con molta acutezza osservava E. v. Hartmann, che il principio di correlazione, accettato dai darwinisti come ausiliario, conduce indirettamente ad una nozione opposta alla tesi da loro sostenuta. Qualsiasi innovazione può essere necessaria o utile solo nell'ipotesi che parallelamente compaiono le strutture correlative. Così, per esempio, la particolare armatura boccale di un animale non è vantaggiosa che nell'ipotesi di un adeguato apparato digerente e reciprocamente; e la selezione naturale avrebbe dovuto poter agire sull'una nel medesimo tempo che sull'altro ed in giusta proporzione. Ma, se si sono formati contemporaneamente, è legittimamente sospettabile che siano gli effetti necessariamente coordinati di una medesima causa. E questa causa non può essere la selezione, perché ciascuno dei caratteri preso isolatamente non è utile se non quando l'altro è già efficace; non solo, ma la loro associazione non è utile se non accompagnata agli appetiti istintivi della specie per un dato regime alimentare e ai vari mezzi per soddisfarli. Considerando dunque globalmente l'armatura boccale, le particolarità morfologiche e funzionali dell'apparato digerente e gli appetiti istintivi è fuor di luogo concludere se sia più utile essere carnivoro o erbivoro, sanguivoro o nettariovoro, o viceversa. La selezione naturale non può servire come principio esplicativo, ma eventualmente come principio ausiliario, secondario.

Waddington, trovando trascurabile l'eventualità che tutte le modificazioni necessarie per l'edificazione di un organo complesso compaiano per caso al momento opportuno sì da poter risultare correlate, trova necessario l'esercizio di un «armonioso controllo» per opera di un meccanismo regolatore, mercè il quale, se una parte cambia in una direzione, essa favorisce altre modificazioni che risultino coadatte secondo la nuova direzione: così non vi sarebbe ragione perché una mutazione fortuita non dovesse affettare tutto un organo in maniera armoniosa. Ma - chiede Cannon (1955) - «cosa è questa capacità delle parti di un organo di reagire sempre in tale armonia fra di loro da risaltarne un organo efficiente e funzionante?».

Con l'assimilazione genetica e l'evoluzione canalizzata Waddington ha creduto di avanzare un'ipotesi atta a risolvere il problema dell'evoluzione. Si tratta di un'ipotesi certamente ingegnosa; ma il meccanismo che egli fa entrare in gioco per spiegare le callosità sternale e pubica dello Struzzo, non può essere facilmente applicato quando si tratti della realizzazione dei piani di organizzazione dei tipi, delle classi, ecc. e della massima parte delle strutture e delle conformazioni delle singole specie.

Anche Brien (1949) è dell'opinione che l'evoluzione sia fondamentalmente dovuta alle mutazioni fortuite; ma nello stesso tempo postula che una mutazione genica per essere filogeneticamente efficace debba riflettersi su tutto l'organismo con conseguente regolarizzazione: «les ébauches, les organes s'ajustent les uns aux autres et ces ajustements nécessaires doivent être immédiats et suffisants dès le début d'une lignée évolutive quite à se préciser progressivement». «La vie ne se borne donc pas à subir des

variations géniques et les effets de la sélection naturelle ». Ma allora, tanto nella concezione di Waddington come in quella di Brien, occorre ammettere un altro principio basilare, quello che determina le correlazioni.

È difficile sfuggire alle strettoie delle argomentazioni di Seebohm: se le variazioni sono accidentali, non si vede come esse possano essere utilizzate dalla selezione naturale, se non per una combinazione di coincidenze così straordinarie da potersi considerare come miracoli; se non sono accidentali, ma con definite direzioni, allora la selezione non può essere causa dell'evoluzione. D'altra parte: la selezione naturale può solo perpetuare le variazioni accidentali utili, e perciò quelle che non recano vantaggi non dovrebbero perpetuarsi; ma le differenze fra specie, generi, famiglie, ordini, classi, tipi sono frequentemente, se non sempre, prive di significato utilitaristico relativo; quindi non possono essere state causate dalla selezione naturale. « Neither variation nor natural selection can originate a new species alone ». « The false premiss in this argument is the assumption that variation is accidental ». « Natural selection from fortuitous variations will only account to a very limited extent for the evolution of an existing species, and not at all for the differentiation of a new species » (Seebohm).

La somma delle critiche rivolte alla teoria della selezione è tale da recar meraviglia il fatto che alcuni studiosi si ostinino a sostenerla ancora nella forma più rigida e intransigente. Ma « à notre connaissance les neodarwiniens n'ont pas répondu à ces critiques. Il est probablement plus facile de les ignorer que de leur répondre » (Grassé, 1957).

Nessuno nega l'opera della selezione naturale. Ma la maggior parte dei biologi è concorde nel ritenere che il suo ufficio consiste nell'affrettare la fine degli individui costituzionalmente tarati e nel provocare la scomparsa totale o locale delle specie divenute inadatte all'ambiente. « La sélection naturelle n'est qu'un facteur secondaire. Elle n'a aucune part dans l'existence des formes nouvelles. La sélection naturelle élimine les espèces qui ne peuvent répondre ou qui ne répondent pas assez vite aux exigences de la vie, aux conditions de l'habitat où elles seront remplacées par d'autres espèces mieux prémunies pour la compétition. Elle ne peut être qu'un facteur du peuplement et de répartition géographique des espèces » (Brien, 1957).

È superfluo rilevare che, quanto più si riduce il potere discriminativo e direttivo della selezione naturale, tanto più risulta dubbio il valore filogenetico delle mutazioni fortuite. Ma bisogna allora cercare qualche altra causa dell'evoluzione e pensare ad un meccanismo secondo il quale il processo evolutivo possa svolgersi mediante trasformazioni non fortuite.

Comunque « on a justifié a posteriori les dispositions existantes par un raisonnement aboutissant à l'affirmation de leur utilité. Ce qui revient à dire qu'elles sont utiles parce qu'elles ont persisté, non à démontrer qu'étant utiles, elles ont déterminé ensuite la persistance de leur porteurs et l'élimination de ceux qui ne les présentaient pas. L'ensemble de ces discussions a donc quelque peu l'aspect d'un immense cercle vicieux où l'on prend la chose à démontrer pour ce qui le serait déjà » (Caullery).

Antropologia. — *Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neandertaliano Circeo I.* Nota (*) preliminare del Socio SERGIO SERGI.

Con questa comunicazione si vuole dare una dimostrazione radiografica di caratteristiche morfologiche del mascellare del cranio neandertaliano del Monte Circeo, che già ho rilevato nello studio anatomico e craniografico del fossile con le mie precedenti ricerche (1948).

Io ho dimostrato che la faccia anteriore del corpo del mascellare, nell'uomo, si presenta incurvata in misura differente se si osserva secondo i tre profili: nel profilo orizzontale, nel profilo sagittale e in quello frontale. Ho denominato questi incurvamenti o meglio piegamenti della faccia dell'osso, *incurvatio horizontalis*, *incurvatio sagittalis* ed *incurvatio inframalaris frontalis*, e li ho descritti nei craniogrammi del Sinantropo, (proantropo asiatico), del paleantropo di Steinheim, dei due paleantropi di Saccopastore e di tutti i fanerantropi (fossili e attuali) (fig. 1 e Tav. I).

A differenza di tutti i tipi umani sopradetti, il mascellare del paleantropo neandertaliano del Monte Circeo si distingue perché nel profilo orizzontale (cioè veduto nella norma superiore) e nel profilo frontale (cioè veduto nella norma anteriore) è pianeggiante e non ricurvo, mentre nel profilo laterale (cioè nella norma laterale) è rigonfio: *oncognato* (figg. 1, 2, 4 e Tav. I).

Quando la parete anteriore del mascellare appare ripiegata nelle sue norme, si ha il *tipo a flessione* del mascellare, quando la parete è piana, distesa o rigonfia si ha il *tipo ad estensione*. La forma ad estensione è caratteristica di tutti i Neandertaliani propriamente detti del Würmiano e si trova così nel cranio del Monte Circeo, in quelli di La Chapelle e di La Ferrassie (figg. 1, 2, 3 e Tav. I).

Le varianti morfologiche del tipo a flessione danno luogo a diverse modalità della fossa canina, che si incontrano insieme con la *incurvatio inframalaris* nelle forme più antiche e primitive della umanità (protoantropi), nelle forme più antiche dei paleantropi in grado più o meno completo (Steinheim, Saccopastore) ed in tutti gli umani attuali (Tav. I).

Il costituirsi dei ripiegamenti della parete del mascellare si può chiarire con l'esame dello sviluppo e della funzione del seno mascellare a partire dalla nascita nel cranio del neonato, da quando cioè il seno mascellare comincia a formarsi, e nei periodi successivi del suo sviluppo, in armonia con lo sviluppo della dentizione.

Le modalità morfologiche del corpo del mascellare sono in primo luogo legate alle condizioni meccaniche-fisiologiche alle quali esso deve sottostare, determinate dall'apparato dentale; ma nello stesso tempo è da ricordare che tra i pilastri che costituiscono il sostegno di questo apparato (pilastro

(*) Presentata nella seduta del 9 aprile 1960.

zigomatico-alveolare e pilastro fronto-alveolare) si estende la cavità del seno che può assumere volume differente in relazione alla funzione propria che esso deve svolgere come camera di aria, sussidiaria della funzione respiratoria.

Le forme diverse della faccia anteriore del corpo del mascellare si accompagnano ad una diversa forma del processo frontale del mascellare, che, a sua volta, dà luogo alla differenza di forma dello scheletro nasale.

La forma del naso è data dalla morfologia del settore mediale dei mascellari, cioè in alto dai processi frontali dei mascellari tra i quali si interpongono le ossa nasali, in basso dalla regione mediale dei corpi dei mascellari, delimitanti l'apertura piriforme. Sono queste parti che con le loro caratteristiche individuano i diversi tipi morfologici nasali.

Nei due crani di Saccopastore, veduti nella norma verticale, cioè in proiezione orizzontale, il processo frontale nella parte più alta si incurva medialmente ed innanzi con convessità laterale (fig. 5, sez. 1); nella parte più bassa si incurva lateralmente e all'innanzi con concavità laterale (fig. 5, sez. 2), cioè la curva passando dalle sezioni orizzontali superiori a quelle inferiori si inverte. La superficie del processo appare per tutta la estensione in altezza come di forma elicoidale, come se avesse subito una torsione sul suo asse, donde un ripiegamento obbliquo della superficie stessa. La condizione descritta delinea la speciale morfologia del dorso del naso completata nella parte mediale dalle ossa nasali e delinea naturalmente la morfologia della porzione nasale del mascellare (quale è caratterizzata dalle figure delle curve orizzontali del dorso del naso: vedi fig. 5). Nel cranio del Circeo invece, i processi frontali hanno una direzione più obliqua medialmente, sono cioè più convergenti, ma le sezioni dei vari piani conservano il parallelismo e lo stesso tipo di curvatura per tutta l'altezza (vedi curve orizzontali del naso). Molto simile è La Chapelle dove i processi frontali si svolgono pianeggianti dall'indietro in avanti, per tutta la loro altezza per cui le sezioni orizzontali, a diversi livelli, appaiono rettilinee e parallele, dirette più decisamente in avanti che medialmente, mentre in Saccopastore le sezioni inferiori appaiono con le curve a convessità invertita di quelle superiori. La forma del naso nel caso di Saccopastore ha il tipo a flessione del dorso nasale, quella del Circeo e di La Chapelle il tipo ad estensione del dorso nasale. Le due forme, come si vede, costituiscono il complemento morfologico della regione mediale delle stesse forme che caratterizzano tutta la faccia anteriore del corpo del mascellare dei due rispettivi tipi umani, quello di Saccopastore e quello del Circeo-La Chapelle.

Alle differenze morfologiche fondamentali delle curve orizzontali del dorso del naso che distinguono Saccopastore e Circeo, si debbono aggiungere le differenze dimensionali delle aree che esse circoscrivono e che individuano al rispettivo livello l'ampiezza delle fosse nasali ed il volume delle formazioni contenute, cioè delle cellule etmoidali che vi corrispondono (fig. 5).

Lo spazio interorbitario (sez. I nella figura), compreso a livello del piano orizzontale medio orbitale, è molto ristretto in Circeo dove le pareti che lo delimitano si incontrano ad angolo acuto come in tipi europoidi attuali. Questo spazio, invece, ha la forma di un grande arco concavo indietro in

Saccopastore dove è molto espanso per una estensione che appare doppia di quella del Circeo e che ricorda per la sua forma il tipo negroide.

Al diverso grado di espansione dello spazio interorbitario deve corrispondere un diverso volume delle cellule etmoidali anteriori che lo occupano.

Le forme del naso e di tutta la regione nasale sono strettamente collegate con le forme della faccia anteriore del corpo mascellare e queste sono espressione dello sviluppo e della forma dei seni mascellari e delle fosse nasali.

Dalle nostre osservazioni sembra che si possa rilevare che la forma ad estensione della parete del mascellare in Circeo, indichi la tendenza della cavità del seno ad ampliarsi al massimo.

Io sono del parere che le differenze rilevate tra i neandertaliani del glaciale (Würm) e i Paleantropi dell'interglaciale (Riss-Würm), siano in relazione con le nuove necessità funzionali della respirazione, determinate dalla mutata temperatura e dalle mutate condizioni dell'umidità dell'ambiente. Cioè, tutta l'architettura naso-mascellare, in relazione alle fosse nasali e al seno mascellare, nei paleantropi dell'Interglaciale (Saccopastore) soddisfa ad un clima caldo-umido (Tropenwaldklima), e dà luogo ad uno speciale tipo negroide della regione nasale; nei neandertaliani l'originale architettura della stessa regione (eurinia) in parte si modifica per neces-

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE 1-5.

Fig. 1. - Sezioni orizzontali, sovrapposte, del mascellare dei crani di Saccopastore I e II e del Circeo, la sezione dei due crani di Saccopastore è incurvata (*incurvatio horizontalis*) quella del Circeo è diritta (*extensio horizontalis*) (da Sergi).

Fig. 2. - Parete laterale distesa del mascellare nel cranio del Circeo (*extensio horizontalis*) (da Sergi).

Fig. 3. - Parete laterale distesa del mascellare nel cranio di La Ferrassie (*extensio horizontalis*) (da Sergi).

Fig. 4. - Sezione sagittale medio-orbitale dei crani del Circeo, di La Chapelle e di La Ferrassie. Si noti in tutti il tipo ad estensione della parete anteriore del mascellare, come rigonfia, *oncognato* e il grande volume del seno mascellare (da Sergi).

Fig. 5. - Sezioni orizzontali del dorso del naso: 1° a livello del piano medio-orbitale; 2° a livello del piano orbito-auricolare. Si noti: l'incurvamento delle due sezioni (1 e 2) in Saccopastore I e in Saccopastore II e la distensione delle stesse sezioni in Circeo; l'incurvamento della sezione 2 (*incurvatio horizontalis*) nel cranio del romano moderno e del negro si presenta come nei crani di Saccopastore.

Si noti ancora la forma della sezione 1° del romano moderno simile a quella del Circeo e la forma della sezione 1° del negro simile a quella dei due crani di Saccopastore.

Nota. - Tutte le curve delle sezioni riportate nelle figure sono di S. Sergi. Le curve del cranio di La Ferrassie furono rilevate da S. Sergi direttamente sul fossile originale conservato al Musée de l'Homme di Parigi, col gentile permesso del prof. H. Vallois.



Fig. 2.

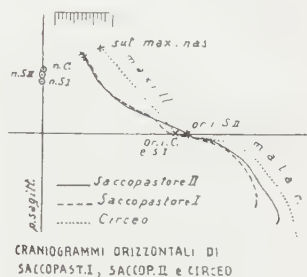


Fig. 1.

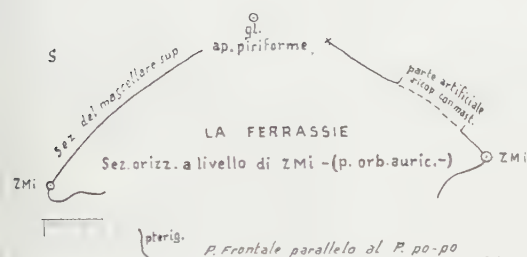


Fig. 3.

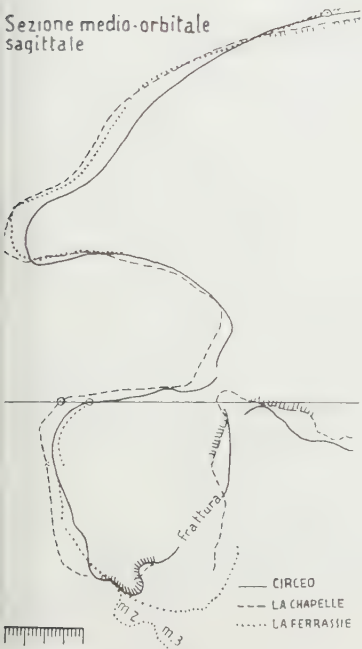


Fig. 4.

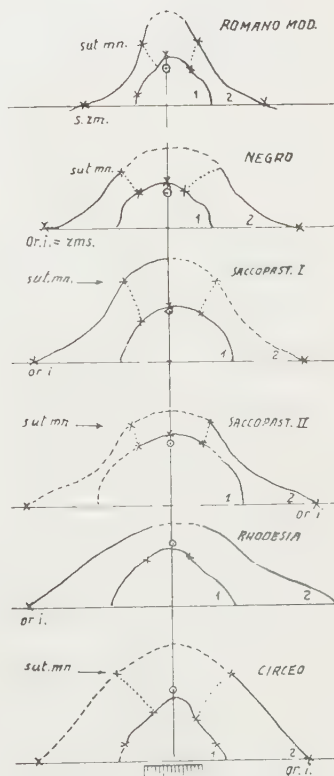


Fig. 5.

sità funzionali, per conservare ed assicurarne la loro vitalità nel modificato ambiente.

Quanto si è detto trova una dimostrazione nelle radiografie del cranio del Circeo.

Le radiografie sono state eseguite sul cranio del Monte Circeo orientato in posizioni che io ho già descritte ed adottate in craniografia per il rilievo dei craniogrammi che in tali posizioni possono essere disegnati con il diagrafo e che forniscono gli elementi di confronto per lo studio comparato morfologico delle sezioni del cranio.

A rendere più facile il rilievo delle posizioni date al cranio, le ho indicate con una nomenclatura particolare, da me già adottata fin dal 1926 e che trova riscontro in radiologia.

Ho chiamato *posizioni primarie* quelle fondate su di un sistema di piani reciprocamente perpendicolari e che hanno riferimento ai piani fondamentali del cranio (sagittale, trasverso, frontale) (Tav. II e Tav. III).

Sono indicate come *posizioni oblique secondarie fronto-orizzontali* quelle del cranio disposto secondo piani orizzontali che sono obliqui al piano frontale e al piano trasverso e perpendicolari al piano sagittale. Queste posizioni sono da distinguere in posteriori ed anteriori, secondo che il cranio è ruotato in avanti o indietro del piano frontale fondamentale (Tav. IV).

Sono dette *posizioni oblique secondarie fronto-sagittali* quelle del cranio disposto secondo piani orizzontali che sono obliqui al piano frontale e al piano sagittale e perpendicolari al piano trasversale (Tav. V).

Sono dette *posizioni oblique secondarie sagitto-orizzontali* quelle del cranio disposto secondo piani orizzontali che sono obliqui al piano sagittale e al piano trasversale e perpendicolari al piano frontale (Tav. VI).

Con il cranio posto nelle suddette posizioni, si eseguono le corrispondenti radiografie e si possono disegnare le curve di proiezioni ortogonali che costituiscono i craniogrammi che vengono denominati secondo la nomenclatura adottata.

La descrizione particolare radiografica non si riporta perché non è consentito dallo spazio limitato per la stampa del testo, ma quanto si è rilevato crediamo che sia di facile controllo per il lettore.

L'analisi topografica-morfologica del cranio compiuta con gli schiagrammi è chiarita e completata con l'analisi dei rispettivi craniogrammi.

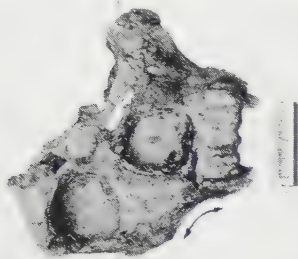
Nelle tavole annesse sono riprodotte le foto del cranio in alcune delle posizioni suddette con a fianco i relativi schiagrammi.

Nelle figure sono da rilevare i caratteri della regione mascellare e nasale del cranio, sommariamente sopra descritti.

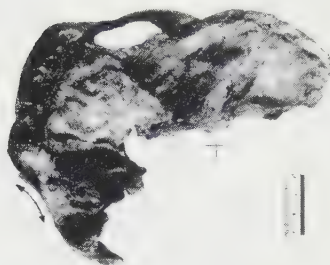
CONCLUSIONI. - Con l'esame radiografico si conferma e si chiarisce quanto fu già da noi rilevato (1948) con la semplice ispezione anatomica: cioè che la morfologia facciale del tipo classico dei neandertaliani del Würm (Circeo, La Chapelle, La Ferrassie) si distingue profondamente da quella dei paleantropi dell'interglaciale Riss-Würm (Saccopastore). Le caratteristiche

SPIEGAZIONE DELLE TAVOLE I-VI

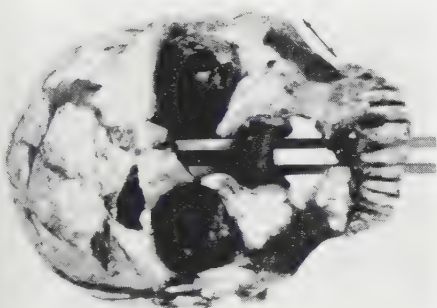
- Tav. I. - Mascellare a parete estesa (*tipo ad estensione*) nei paleantropi neandertaliani würmiani: Circeo I, La Chapelle, La Ferrassie. (La freccia indica la condizione della parete: estesa o piegata). Mascellare a parete incurvata (*tipo a flessione*) nel paleantropo prewürmiano Saccopastore II. Le foto del cr. di La Chapelle sono di M. Boule (*L'homme fossile de la Chapelle aux Saints*, Annal. de Paléontologie 1911). Le foto del cr. di La Ferrassie sono di S. Sergi, dall'originale (1954).
- Tav. II. - Cranio del Circeo.
Posizione primaria sagittale.
a) Foto, b) radiografia.
- Tav. III. - Cranio del Circeo.
Posizione primaria frontale.
a) Foto nel p. orb.-auric. b) Radiografia su asse basion-bregma.
Si noti la distensione delle pareti del seno mascellare.
Nella radiografia si possono rilevare le caratteristiche descritte nel testo ed illustrate dalle figure della norma frontale della Tav. I nelle quali si rileva la *extensio inframalaris* del mascellare di tutti i paleantropi neandertaliani würmiani.
- Tav. IV. - Cranio del Circeo.
Posizione obliqua secondaria fronto-orizzontale posteriore. Il cranio è ruotato intorno ad un asse trasverso biparietale.
a) Foto, b) radiografia.
Si noti la distensione delle pareti dei mascellari e dei processi frontali. Nella radiografia si possono rilevare le caratteristiche descritte nel testo ed illustrate dalle figure della norma basale della Tav. I nelle quali si rileva la *extensio horizontalis* di tutti i paleantropi neandertaliani würmiani.
- Tav. V. - Cranio del Circeo.
Posizione obliqua secondaria fronto-sagittale per asterion sinistro. Il cranio è ruotato su asse verticale (basion-bregma) verso il lato sinistro.
a) Foto, b) radiografia.
- Tav. VI. - Cranio del Circeo.
Posizione obliqua secondaria sagitto-orizzontale per asterion destro: il cranio è inclinato sul lato destro e ruotato sul suo asse longitudinale lambda-glabella.
a) Foto, b) radiografia.



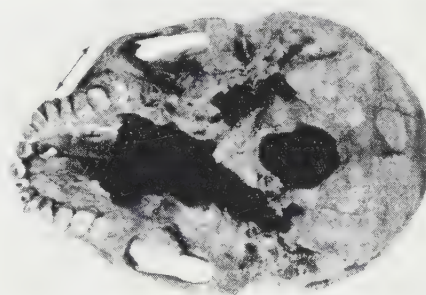
orient. p. orb. ant.
(Foto S. Sergi)



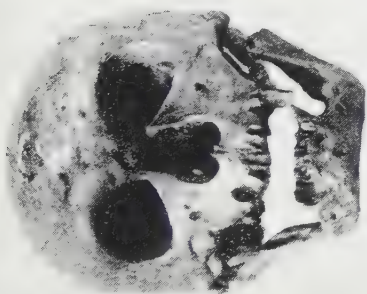
orient. p. orb. auric.
(Foto S. Sergi)



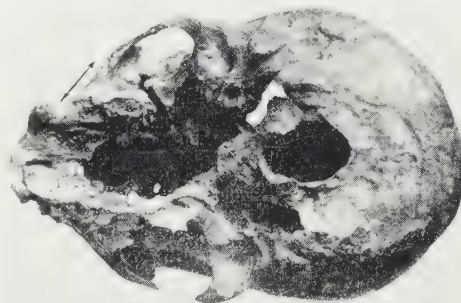
orient. p. orb. auric.
(Foto S. Sergi)



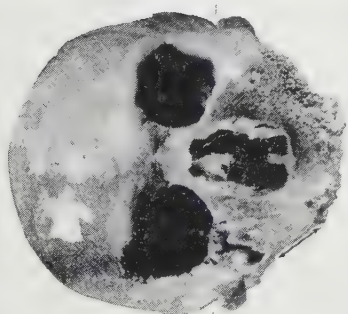
orient. p. orb. auric.
(Foto S. Sergi)



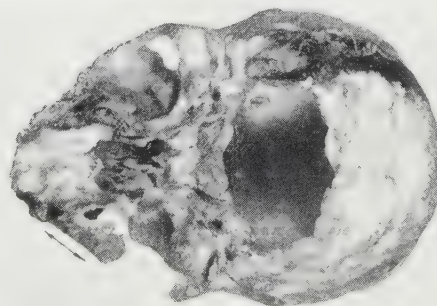
orient. p. alveolo. condiloideo
(Foto M. Buitte)



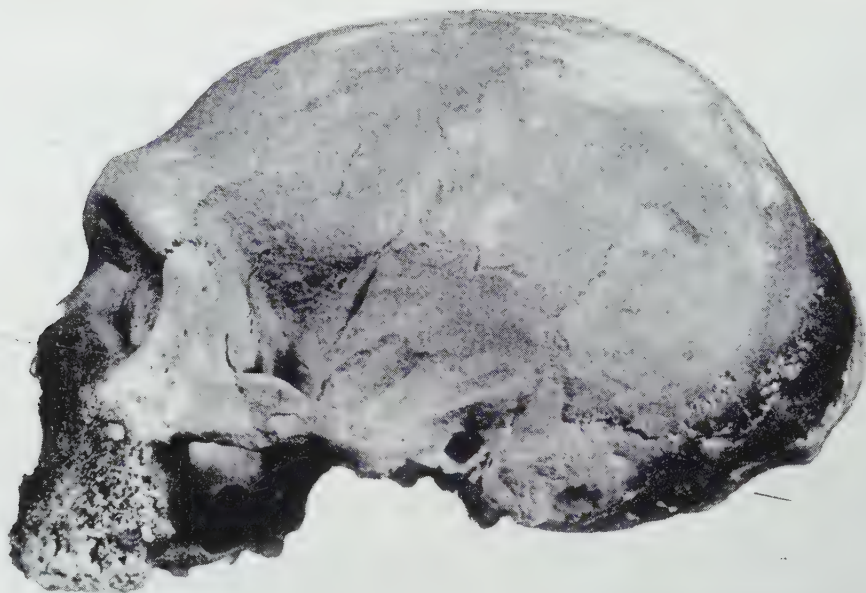
orient. p. alveolo. condiloideo
(Foto M. Buitte)



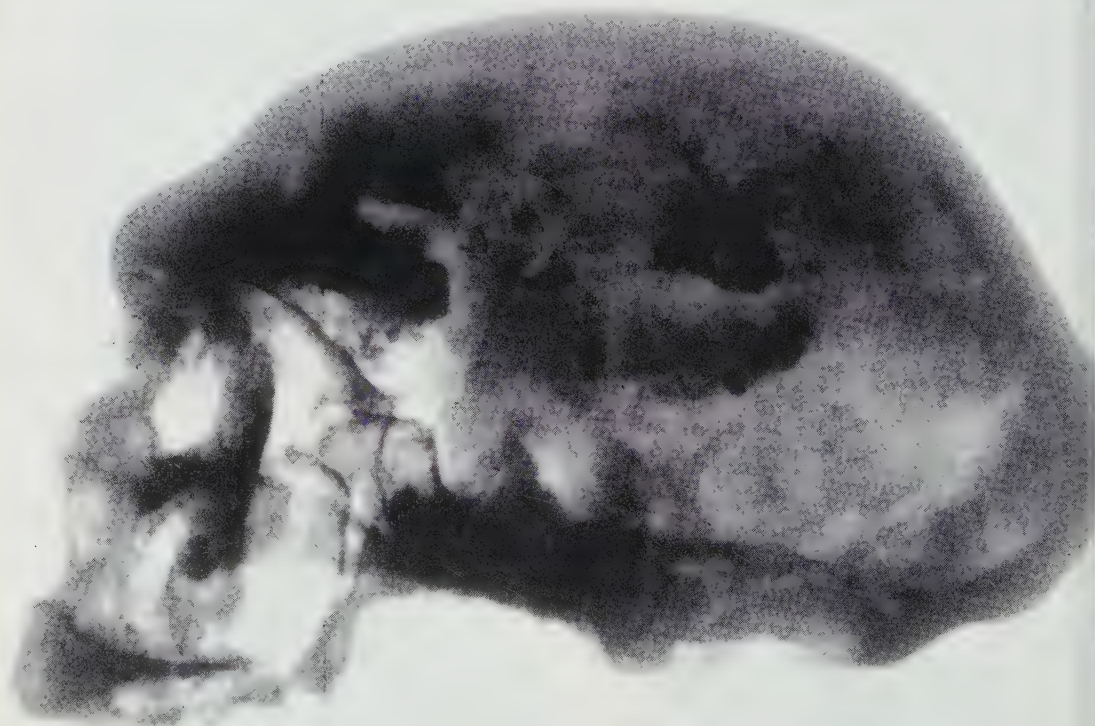
orient. p. orb. auric.
(Foto S. Sergi)



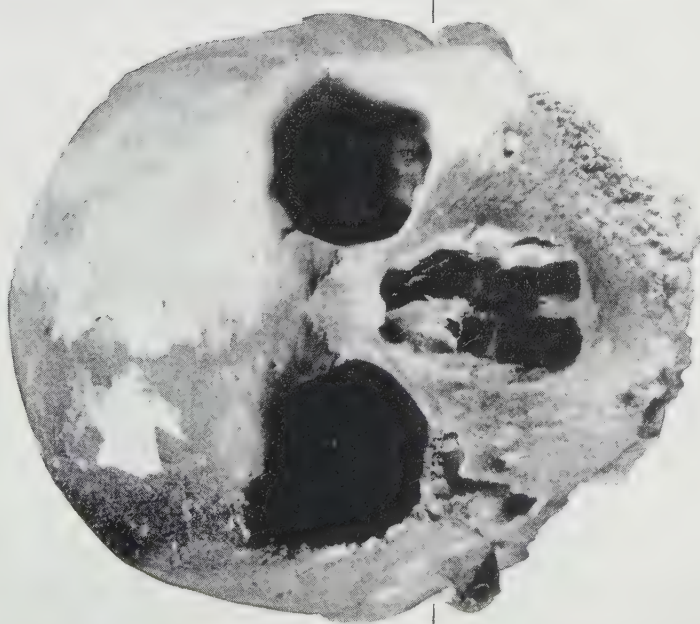
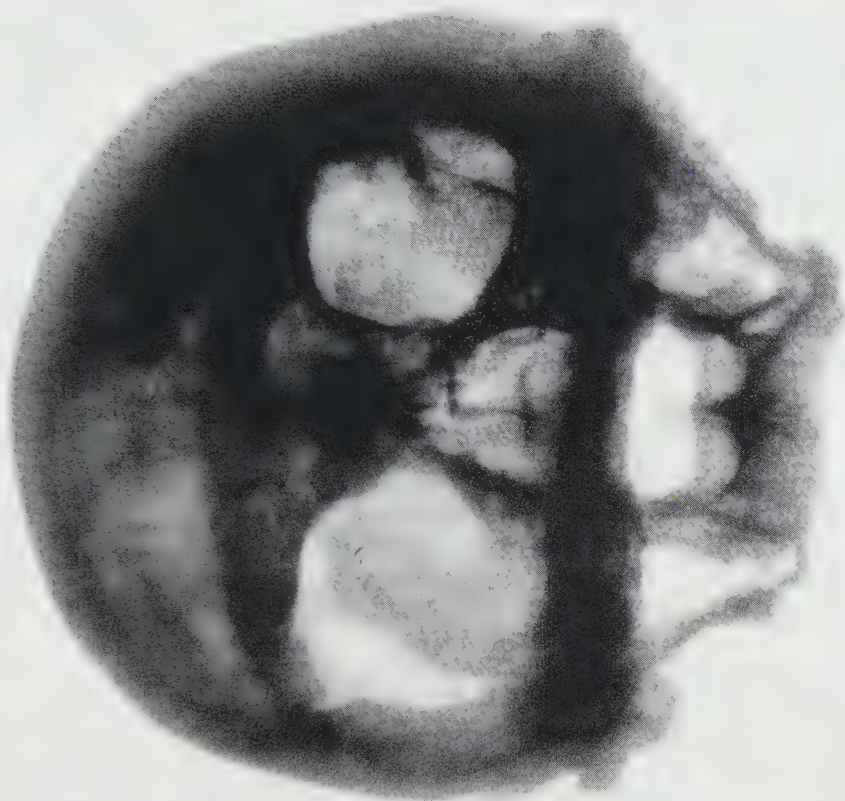
posiz. obliqua fronto. orizz. post.
(Foto S. Sergi)

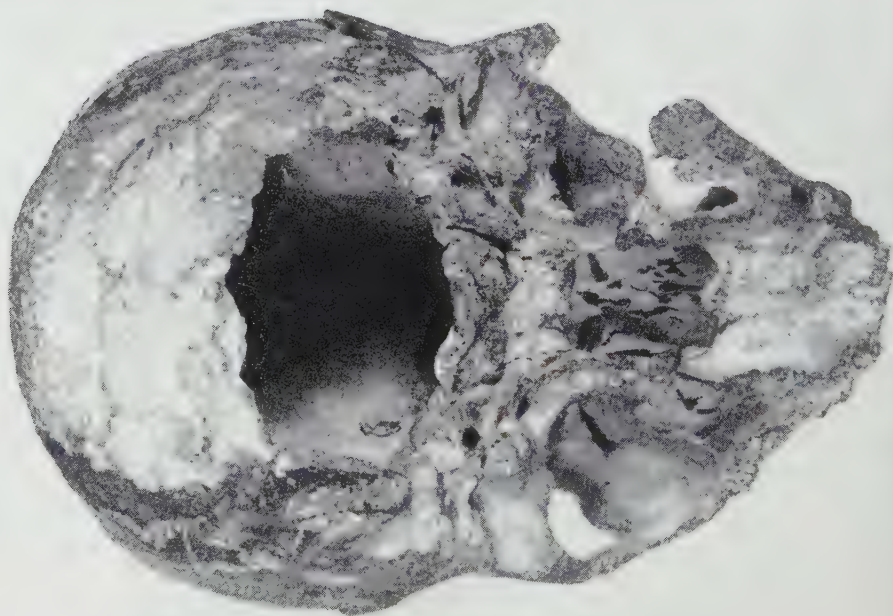
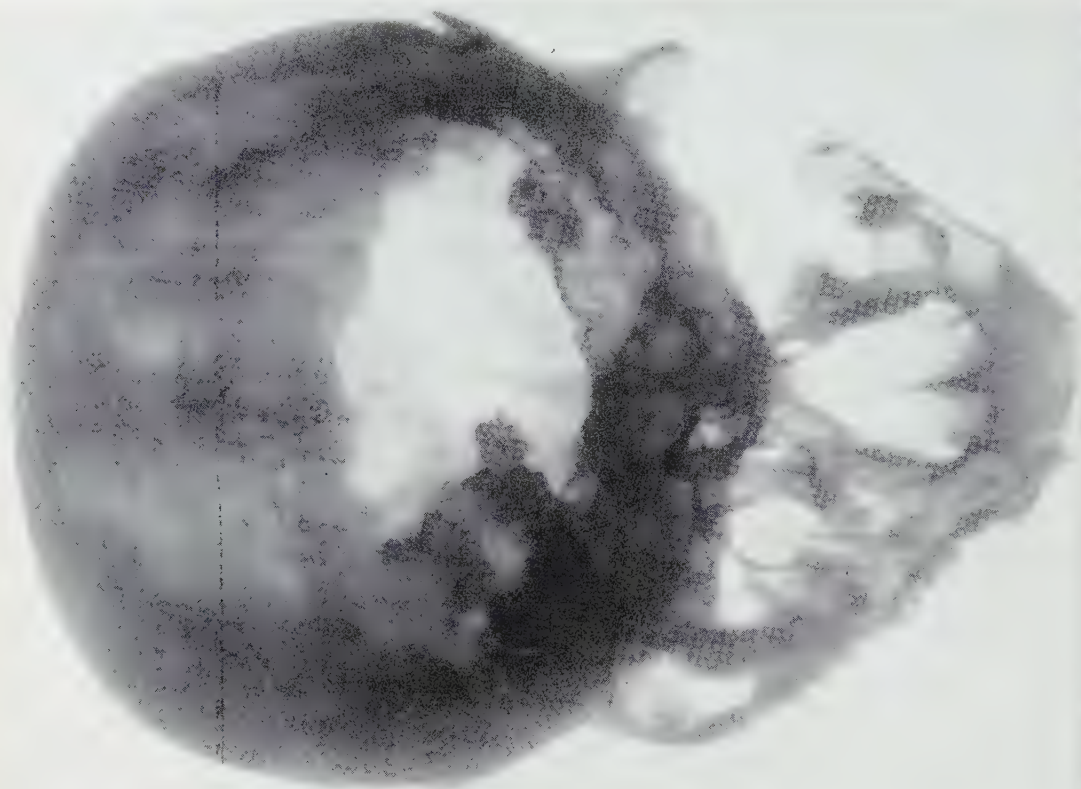


"



b

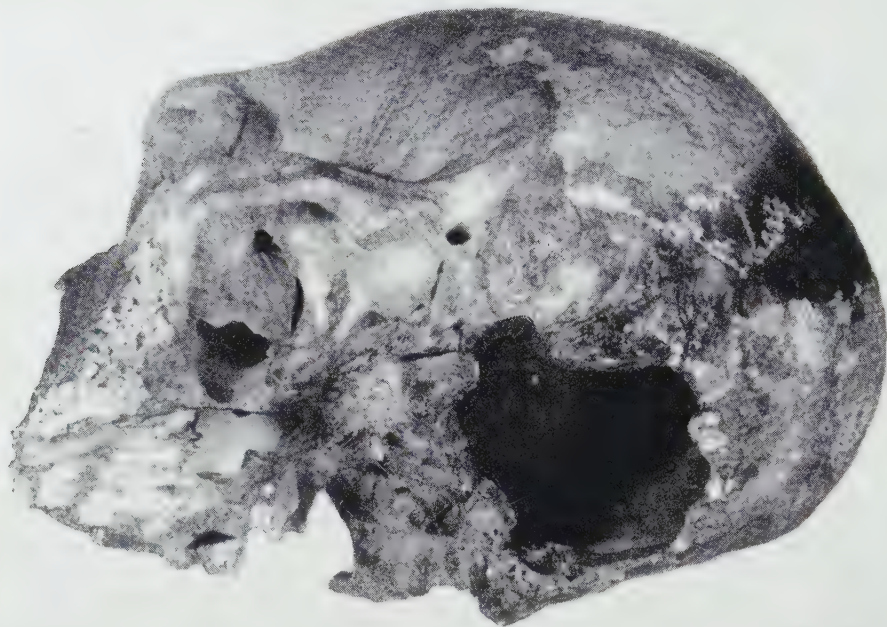




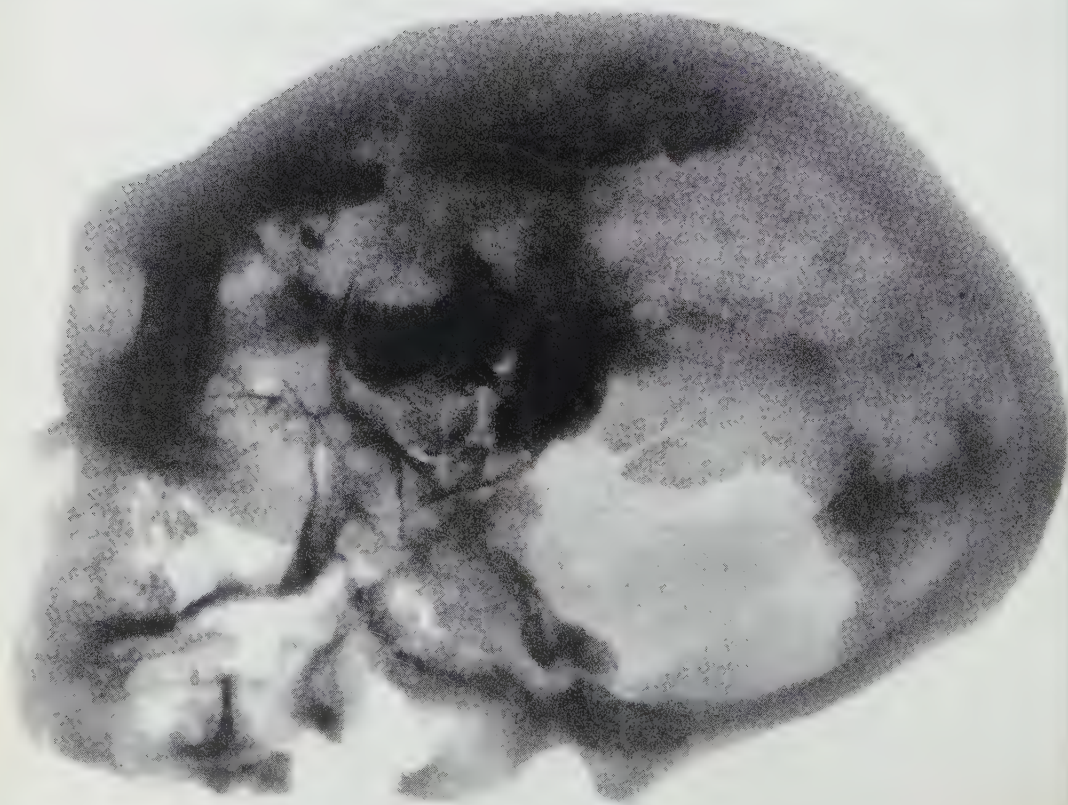


a





a



differenziali riguardano il seno del mascellare e il processo frontale del medesimo da cui la speciale forma del naso dell'uomo del Circeo. *Tutto il massiccio facciale maxillo-nasale del vero tipo di Neandertal non trova riscontro in altro tipo umano estinto od attuale.* Riteniamo che questa architettura si possa essere determinata per un adattamento funzionale delle prime vie respiratorie alle nuove condizioni climatiche (temperatura, umidità ecc.) che hanno caratterizzato l'ultimo glaciale; l'adattamento interessò i seni mascellari e le fosse nasali, le cosiddette *sentinelle respiratorie* di François-Franck.

Al termine di questa comunicazione sento il dovere di porgere il mio più cordiale ringraziamento al prof. Enrico Via, primario radiologo degli Ospedali Riuniti di Roma, per la Sua preziosa collaborazione a queste ricerche nelle quali mi ha coadiuvato e seguito con il più vivo interesse.

Nota aggiuntiva sulle condizioni del cranio.

Secondo le mie ultime osservazioni, sembra che non si possa escludere che il cranio del Circeo abbia subito l'azione del fuoco. Sull'argomento porterò l'attenzione in una prossima descrizione relativa alle sue condizioni di conservazione.

NOTA BIBLIOGRAFICA.

SERGIO SERGI, *The Paleanthropi in Italy: the fossil man of Saccopastore and Circeo*, «Man», vol. 48, June and July 1948. London; *Sulla morfologia della facies anterior corporis maxillae nei paleantropi di Saccopastore e del Monte Circeo*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sc. Mat. Nat., ser. VIII, vol. IV, fasc. IV (1948); *Pantogonistato-craniosteofofo e assidiatetero. La posizione del cranio e delle ossa per la tecnica craniografica ed osteografica* e suppl. inglese: *The Skull and bone's positions for the craniographic and osteographic technics*, «Riv. Antropologia», vol. 37 (1949-1950) Roma.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Analisi Matematica. -- *Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spazio hilbertiano* (*). Nota di LUIGI AMERIO, presentata (**) dal Socio MAURO PICONE.

§ 1. -- Sia B uno spazio di Banach, i cui elementi indicheremo con y e le corrispondenti norme con $\|y\|$.

Sia poi

$$(1) \quad y = f(t) \quad (t \in J (-\infty < t < +\infty))$$

una *funzione quasi-periodica* (q. p.), a valori in B (†).

Un teorema di Bochner (2) afferma che se l'integrale

$$(2) \quad F(t) = \int_0^t f(\eta) d\eta$$

ha, in B , *traiettoria relativamente compatta*, allora anche la funzione $F(t)$ risulta q. p.

Questo enunciato estende il noto teorema di Bohr sull'integrale di una funzione q. p. a valori in uno spazio euclideo, sostituendo l'ipotesi, strettamente necessaria, di *limitatezza* con quella, assai più restrittiva (anche se consueta in questo ordine di idee) di *compattezza*.

È spontanea allora la domanda (posta, del resto, dal Bochner medesimo) se l'ipotesi di compattezza sia essenziale, o se possa attenuarsi. Tale questione forma l'oggetto della presente Nota, nella quale si dimostrerà che, se lo spazio B è *hilbertiano* (rispetto al corpo complesso), l'enunciato di Bohr si estende inalterato.

Sussiste infatti il seguente teorema.

Sia $y = f(t)$ una funzione quasi-periodica, a valori in uno spazio B , hilbertiano. Allora, se l'integrale $F(t)$ ha traiettoria limitata, in B , la funzione $F(t)$ risulta quasi-periodica.

La dimostrazione si vale di una proposizione, sulle successioni monotone di funzioni q. p., data in un recente lavoro (3): anche le argomentazioni sono analoghe a quelle ivi svolte (4).

(*) Istituto Matematico del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

(1) S. BOCHNER, *Abstrakte fastperiodische Funktionen*, «Acta math.», 61 (1933), pp. 149-184.

(2) S. BOCHNER, loc. cit. in (1), pp. 161-166.

(3) L. AMERIO, *Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico*, «Rend. Acc. Naz. dei Lincei», ser. VIII, vol. XXXIII (1960), Nota II.

(4) L. AMERIO, loc. cit. in (3), Nota III.

Cominciamo con l'osservare che si può supporre B separabile. Infatti, essendo la funzione $f(t)$ continua, la corrispondente traiettoria H_f , in B , è un insieme separabile: pertanto, se B non è separabile, si può costruire un sottospazio, $B_0 \subset B$, che sia separabile e contenga la traiettoria H_f .

Indicata perciò con $\{y_n\}$ ($n = 1, 2, \dots$) una successione ortogonale e normata, completa in B , si ha lo sviluppo in serie di Fourier:

$$f(t) = \sum_1^\infty \varphi_n(t) y_n.$$

In questo le funzioni, a valori complessi,

$$(3) \quad \varphi_n(t) = (f(t), y_n)$$

(ove, al solito, (x, y) denota il prodotto scalare) risultano q. p., insieme alla funzione

$$(4) \quad \|f(t)\|^2 = \sum_1^\infty |\varphi_n(t)|^2.$$

Inoltre, essendo $f(t)$ q. p., la serie a secondo membro della (4) converge uniformemente ⁽⁵⁾ in J .

Osserviamo ora che all'integrale $F(t)$, definito dalla (2), compete, in virtù del teorema di integrazione per serie, lo sviluppo

$$(5) \quad F(t) = \sum_1^\infty \Phi_n(t) y_n \quad (\Phi_n(t) = (F(t), y_n)),$$

essendo

$$(6) \quad \Phi_n(t) = \int_0^t \varphi_n(\eta) d\eta,$$

e inoltre

$$(7) \quad \|F(t)\|^2 = \sum_1^\infty |\Phi_n(t)|^2.$$

Per ipotesi, esiste una costante $M > 0$ tale che risulti, in tutto J ,

$$(8) \quad \|F(t)\| \leq M,$$

e quindi

$$(9) \quad \Phi_n(t) \leq M.$$

Poiché $\varphi_n(t)$ è funzione q. p., dalle (6) e (9) segue, per il già ricordato teorema di Bohr, che anche $\Phi_n(t)$ è funzione q. p.

Pertanto le somme parziali della serie (5) risultano q. p., come funzioni di t a valori in B , e la tesi risulterà provata se dimostreremo che la serie (5) converge uniformemente in J . Per l'eguaglianza di Parseval, ciò equivale

(5) L. AMERIO, loc. cit. in (3), Nota III.

a provare la convergenza uniforme, in J , della serie di funzioni q. p. non negative a secondo membro della (7).

Dimostriamo, dapprima, che la somma di tale serie, $\|F(t)\|^2$, risulta q. p.

Si ha infatti (indicato con $\bar{\lambda}$ il coniugato del numero complesso λ)

$$(10) \quad |\Phi_n(t)|^2 = \Phi_n(t) \bar{\Phi}_n(t),$$

essendo

$$(11) \quad \bar{\Phi}_n(t) = \int_0^t \bar{\varphi}_n(t) dt.$$

Dalle (6), (10), (11) segue perciò

$$(12) \quad \frac{d}{dt} |\Phi_n(t)|^2 = \varphi_n(t) \bar{\Phi}_n(t) + \bar{\varphi}_n(t) \Phi_n(t)$$

e quindi, presi ad arbitrio due indici p e q ,

$$\begin{aligned} \left| \sum_p^q \frac{d}{dt} |\Phi_n(t)|^2 \right| &\leq 2 \sum_p^q |\varphi_n(t)| |\Phi_n(t)| \\ &\leq 2 \left\{ \sum_p^q |\varphi_n(t)|^2 \right\}^{1/2} \left\{ \sum_p^q |\Phi_n(t)|^2 \right\}^{1/2} \leq 2 M \left\{ \sum_p^q |\varphi_n(t)|^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Poiché la serie a secondo membro della (4) converge uniformemente in J , si deduce che anche la serie

$$\sum_1^\infty \frac{d}{dt} |\Phi_n(t)|^2$$

converge uniformemente nello stesso intervallo.

Risulta allora

$$\sum_1^\infty \frac{d}{dt} |\Phi_n(t)|^2 = \frac{d}{dt} \|F(t)\|^2$$

ed essendo, per la (12), i singoli termini q. p., resta provata la quasi-periodicità della funzione

$$\frac{d}{dt} \|F(t)\|^2.$$

Dalla (8) segue allora che anche $\|F(t)\|^2$ è funzione q. p. Sia ora $\alpha = \{\alpha_k\}$ una successione regolare per la successione $\{|\Phi_n(t)|^2\}$: risulti cioè, per ogni $n \geq 1$,

$$(13) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} |\Phi_n(t + \alpha_k)|^2 = |\Gamma_n(t)|^2$$

uniformemente in J . Anche la funzione $|\Gamma_n(t)|^2$ è q. p.

Possiamo estrarre da α , in virtù del criterio di Bochner ed applicando il procedimento diagonale di Hilbert, una sottosuccessione, che indicheremo ancora con α , tale che risulti, uniformemente in J ,

$$(14) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} f(t + \alpha_k) = g(t)$$

e inoltre, per ogni n (poiché anche le $\Phi_n(t)$ sono q. p.),

$$(15) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \Phi_n(t + \alpha_k) = \Gamma_n(t),$$

con $\Gamma_n(t)$ funzione q. p.

Dalla (14) si trae, uniformemente in J ,

$$(16) \quad \lim_{k \rightarrow \infty} \varphi_n(t + \alpha_k) = \lim_{k \rightarrow \infty} (f(t + \alpha_k), y_n) = (g(t), y_n) = \gamma_n(t).$$

Per la funzione q. p. $g(t)$, a valori in B , vale allora lo sviluppo

$$(17) \quad g(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n(t) y_n.$$

In questo la convergenza risulta uniforme in J , e i coefficienti di Fourier $\gamma_n(t)$ sono q. p.

Si ha poi, per le (15) e (16),

$$(18) \quad \Gamma_n(t) = \lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \Phi_n(\alpha_k) + \int_{\alpha_k}^{\alpha_k + t} \varphi_n(\eta) d\eta \right\} =$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left\{ \Phi_n(\alpha_k) + \int_0^t \varphi_n(\eta + \alpha_k) d\eta \right\} = \Gamma_n(0) + \int_0^t \gamma_n(\eta) d\eta$$

e quindi

$$(19) \quad \Gamma'_n(t) = \gamma_n(t).$$

Dalle (7) e (15) si ricava, per $t \in J$,

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\Gamma'_n(t)|^2 \leq M^2,$$

sicché la funzione $G(t)$ definita dalla serie

$$G(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma_n(t) y_n$$

è funzione limitata di t , a valori in B .

Dalla convergenza uniforme della serie (17) e dalla (19) segue allora:

$$G(t) = G(0) + \int_0^t g(\eta) d\eta.$$

Ragionando come precedentemente, si dimostra, infine, che la funzione

$$G'(t) = \sum_{n=1}^{\infty} |\Gamma'_n(t)|^2$$

è q. p.

In virtù della proposizione citata in ⁽³⁾, si può allora affermare che la serie (7) converge uniformemente in J e la tesi risulta provata.

Analisi matematica. — *Sui momenti, rispetto alle funzioni peso e^{-x} ed e^{-x^2} , di una funzione limitata* ^(*). Nota di FRANCESCO ROSATI, presentata ^(**) dal Socio MAURO PICONE.

In questa Nota si prendono in considerazione i seguenti momenti di una funzione misurabile e limitata $f(x)$:

$$(1) \quad p_n = \int_0^{+\infty} e^{-x} x^n f(x) dx, \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

$$(2) \quad q_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x^n f(x) dx, \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

e, con metodo analogo a quello adottato da A. Ghizzetti nel caso dei momenti trigonometrici ⁽¹⁾, se ne dimostrano rispettivamente le seguenti proprietà.

I. — *Se quasi ovunque si ha $0 \leq f(x) \leq 1$, e quindi $0 \leq p_0 \leq 1$, allora sussistono le limitazioni*

$$(3) \quad p_0 - (1 - p_0) \cdot \sum_{h=1}^n \frac{1}{h!} \left(\log \frac{1}{1 - p_0} \right)^h \leq \frac{p_n}{n!} \leq p_0 \cdot \sum_{h=0}^n \frac{1}{h!} \left(\log \frac{1}{p_0} \right)^h, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

$$(4) \quad 2p_1 + \frac{t_1 + p_0}{2} \left(\log \frac{t_1 + p_0}{2} \right)^2 - \frac{t_1 - p_0}{2} \left(\log \frac{t_1 - p_0}{2} \right)^2 \leq p_2 \leq 2p_1 + \frac{t_2 - 1 + p_0}{2} \left(\log \frac{t_2 - 1 + p_0}{2} \right)^2 - \frac{t_2 + 1 - p_0}{2} \left(\log \frac{t_2 + 1 - p_0}{2} \right)^2,$$

ove, avendo posto

$$(5) \quad F(t, p_0) = \frac{t - p_0}{2} \log \frac{t - p_0}{2} - \frac{t + p_0}{2} \log \frac{t + p_0}{2},$$

t_1 rappresenta l'unica radice dell'equazione

$$(6) \quad F(t, p_0) = p_1 - p_0,$$

situata nell'intervallo $(p_0, 2 - p_0)$ e t_2 l'unica radice dell'equazione

$$(7) \quad F(t, 1 - p_0) = p_0 - p_1,$$

situata nell'intervallo $(1 - p_0, 1 + p_0)$.

Nelle (3) e (4) valgono i segni di uguaglianza, a sinistra o a destra, se e solo se la $f(x)$ coincide quasi ovunque con delle ben determinate funzioni costanti a tratti, con i soli valori 0 e 1 ⁽²⁾.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) Vedi A. GHIZZETTI, *Sui coefficienti di Fourier di una funzione limitata, compresa fra limiti assegnati*, «Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa», ser. III, vol. IV (1950).

(2) Vedi le (14), (16), (18) e (21).

II. — Se quasi ovunque si ha $0 \leq f(x) \leq 1$ e quindi $0 \leq q_0 \leq 1$, allora, ove si indichi con $\psi(x)$ l'inversa della $1/2$ coerf (x) , sussistono le limitazioni

$$(8) \quad -\frac{n!}{2\sqrt{\pi}} e^{-\psi^2(q_0)} \cdot \sum_{h=0}^n \frac{\psi^{2h}(q_0)}{h!} \leq q_{2n+1} \leq \frac{n!}{2\sqrt{\pi}} e^{-\psi^2(q_0)} \cdot \sum_{h=0}^n \frac{\psi^{2h}(q_0)}{h!},$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots),$$

$$(9) \quad q_0 - \frac{e^{-\psi^2\left(\frac{1-q_0}{2}\right)}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{h=1}^n \frac{2^h}{(2h-1)!!} \psi^{2h-1}\left(\frac{1-q_0}{2}\right) \leq \frac{2^n}{(2n-1)!!} \cdot q_{2n}$$

$$\leq q_0 + \frac{e^{-\psi^2\left(\frac{q_0}{2}\right)}}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{h=1}^n \frac{2^h}{(2h-1)!!} \cdot \psi^{2h-1}\left(\frac{q_0}{2}\right), \quad (n = 1, 2, \dots),$$

$$(10) \quad \frac{1}{2} q_0 + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\psi\left(\frac{t_1+q_0}{2}\right) e^{-\psi^2\left(\frac{t_1+q_0}{2}\right)} - \psi\left(\frac{t_1-q_0}{2}\right) e^{-\psi^2\left(\frac{t_1-q_0}{2}\right)} \right] \leq q_2$$

$$\leq \frac{1}{2} q_0 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \left[\psi\left(\frac{t_2+1-q_0}{2}\right) e^{-\psi^2\left(\frac{t_2+1-q_0}{2}\right)} - \psi\left(\frac{t_2-1+q_0}{2}\right) e^{-\psi^2\left(\frac{t_2-1+q_0}{2}\right)} \right],$$

ove, avendo posto

$$(11) \quad G(t, q_0) = e^{-\psi^2\left(\frac{t+q_0}{2}\right)} - e^{-\psi^2\left(\frac{t-q_0}{2}\right)},$$

t_1 rappresenta l'unica radice dell'equazione

$$(12) \quad G(t, q_0) = 2\sqrt{\pi} q_1,$$

situata nell'intervallo $(q_0, 2-q_0)$, e t_2 l'unica radice dell'equazione

$$(13) \quad G(t, 1-q_0) = -2\sqrt{\pi} q_1,$$

situata nell'intervallo $(1-q_0, 1+q_0)$.

Nelle (8), (9), (10) valgono i segni di uguaglianza, a sinistra o a destra se e solo se la $f(x)$ coincide quasi ovunque con delle ben determinate funzioni costanti a tratti con i soli valori 0 e 1⁽³⁾.

Dimostrazione di I.

Cominciamo col dimostrare la (3). Si consideri la funzione $\varphi_n(x, p_0)$ costante a tratti, così definita

$$(14) \quad \varphi_n(x, p_0) = \begin{cases} 1 & \text{per } x \in \left(0, \log \frac{1}{1-p_0}\right), \\ 0 & \text{per } x \in \left(\log \frac{1}{1-p_0}, +\infty\right). \end{cases}$$

(3) Vedi le (23), (26), (27), (28), (30) e (33).

Si ha evidentemente

$$(15) \quad \int_0^{+\infty} e^{-n} [f(x) - \varphi_n(x, p_0)] \left[x^n - \left(\log \frac{1}{1-p_0} \right)^n \right] dx \geq 0, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

con il segno di uguaglianza se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi_n(x, p_0)$.

Poiché $\int_0^{+\infty} e^{-x} \varphi_n(x, p_0) dx = p_0$, risulta

$$p_n \geq \int_0^{+\infty} e^{-x} x^n \varphi_n(x, p_0) dx, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

e, calcolando quest'ultimo integrale, si ha la prima delle (3), con il segno di uguaglianza se e solo se $f(x)$ coincide quasi ovunque con la $\varphi_n(x, p_0)$ definita dalla (14).

Applicando la relazione trovata alla $f^*(x) = 1 - f(x)$, poiché $p_n^* = n! - p_n$, si ha immediatamente la seconda delle (3), con il segno di uguaglianza se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi_n^*(x, p_0)$, ove si è posto

$$(16) \quad \varphi_n^*(x, p_0) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \in \left(0, \log \frac{1}{p_0}\right), \\ 1 & \text{per } x \in \left(\log \frac{1}{p_0}, +\infty\right). \end{cases}$$

Dimostriamo ora la (4). Tenuto conto della posizione (5) esaminiamo l'equazione (6), sotto le condizioni $p_0 \leq t \leq 2 - p_0$, $0 \leq p_0 \leq 1$ e $(1 - p_0) \log(1 - p_0) \leq p_1 - p_0 \leq -p_0 \log p_0$, quest'ultima non essendo altro che la (3) scritta per $n = 1$.

Si ha

$$(17) \quad F(p_0, p_0) = -p_0 \log p_0, \quad F(2 - p_0, p_0) = (1 - p_0) \log(1 - p_0),$$

e questi valori coincidono rispettivamente con il massimo ed il minimo valore di $p_1 - p_0$; osservato poi che in $(p_0, 2 - p_0)$ la $F(t, p_0)$ è decrescente, si ha senz'altro che ivi esiste una ed una sola radice dell'equazione (6). Indicata con t_1 detta radice, consideriamo la funzione costante a tratti

$$(18) \quad \varphi(x, p_0, p_1) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \in \left(0, \log \frac{2}{t_1 + p_0}\right), \\ 1 & \text{per } x \in \left(\log \frac{2}{t_1 + p_0}, \log \frac{2}{t_1 - p_0}\right), \\ 0 & \text{per } x \in \left(\log \frac{2}{t_1 - p_0}, +\infty\right). \end{cases}$$

Si ha

$$(19) \quad \int_0^{+\infty} e^{-x} [f(x) - \varphi(x, p_0, p_1)] \cdot \left[x + \log \frac{t_1 + p_0}{2} \right] \cdot \left[x + \log \frac{t_1 - p_0}{2} \right] dx \geq 0,$$

valendo il segno di uguaglianza *se e solo se* $f(x) = \varphi(x, p_0, p_1)$ quasi ovunque. Poiché

$$(20) \quad \int_0^{+\infty} e^{-x} \varphi(x, p_0, p_1) dx = p_0 \quad \text{e} \quad \int_0^{+\infty} e^{-x} x \varphi(x, p_0, p_1) dx = p_1,$$

la (19) si riduce alla

$$p_2 \geq \int_0^{+\infty} e^{-x} x^2 \varphi(x, p_0, p_1) dx.$$

Calcolando l'integrale e tenendo conto della (20), la disuguaglianza trovata fornisce la prima delle (4), con il segno di uguaglianza se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi(x, p_0, p_1)$ [data dalla (18)], e t_1 è radice della (6).

Per dimostrare la seconda delle (4) basta applicare la prima alla $f^*(x) = 1 - f(x)$. Tenendo conto che $p_0^* = 1 - p_0$, $p_1^* = 1 - p_1$, $p_2^* = 2 - p_2$, dalla (18) si vede che, nella seconda delle (4), vale il segno di uguaglianza se e solo se quasi ovunque

$$(21) \quad f(x) = \varphi^*(x, p_0, p_1) = \begin{cases} 1 & \text{per } x \in (0, \log \frac{2}{t_2 + 1 - p_0}), \\ 0 & \text{per } x \in (\log \frac{2}{t_2 + 1 - p_0}, \log \frac{2}{t_2 - 1 + p_0}), \\ 1 & \text{per } x \in (\log \frac{2}{t_2 - 1 + p_0}, +\infty), \end{cases}$$

dove t_2 è l'unica soluzione dell'equazione $F(t, 1 - p_0) = p_0 - p_1$, situata nell'intervallo $(1 - p_0, 1 + p_0)$.

Dimostrazione di II.

Introdotta la funzione $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} dt$ ⁽⁴⁾, essa è dotata di fun-

zione inversa che indicheremo con

$$y = \psi(x) \quad \text{definita per } x \in (0, 1) \quad (5).$$

(4) Si tratta della nota funzione $1/2 \operatorname{erfc}(x)$.

(5) Si noti che da $\Phi(x) = 1 - \Phi(-x)$ segue $\psi(x) = 1 - \psi(1 - x)$ e che

$$\psi(0) = +\infty, \psi\left(\frac{1}{2}\right) = 0, \psi(1) = -\infty.$$

Ciò premesso dimostriamo la (8). Considerata la funzione

$$(23) \quad \varphi_{2n+1}(x, q_0) = \begin{cases} 1 & \text{per } x < -\psi(q_0), \\ 0 & \text{per } x > -\psi(q_0), \end{cases}$$

si ha immediatamente

$$(24) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} [f(x) - \varphi_{2n+1}(x, q_0)] \cdot [x^{2n+1} + \psi^{2n+1}(q_0)] dx \geq 0, \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

con il segno di uguaglianza se e solo se $f(x) = \varphi_{2n+1}(x, q_0)$ quasi ovunque.

La (24), poiché $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \varphi_{2n+1}(x, q_0) dx = q_0$, si riduce alla

$$q_{2n+1} \geq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x^{2n+1} \varphi_{2n+1}(x, q_0) dx, \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

che ad integrazione effettuata dà la prima delle (8), con il segno uguale se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi_{2n+1}(x, q_0)$.

Applicando la prima delle (8) alla $f^*(x) = 1 - f(x)$, poiché

$$(25) \quad q_{2h+1}^* = -q_{2h+1}, \quad q_{2h}^* = \frac{(2h-1)!!}{2^h} - q_{2h}, \quad (h = 0, 1, 2, \dots),$$

si ha immediatamente la seconda delle (8), ove per la (23) vale il segno di uguaglianza se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi_{2n+1}^*(x, q_0)$, avendo posto

$$(26) \quad \varphi_{2n+1}^*(x, q_0) = \begin{cases} 0 & \text{per } x < \psi(q_0), \\ 1 & \text{per } x > \psi(q_0). \end{cases}$$

Le (9) si possono ottenere in maniera analoga alle (8) applicando il procedimento ivi indicato rispettivamente alle funzioni

$$(27) \quad \varphi_{2n}(x, q_0) = \begin{cases} 1 & \text{per } 0 \leq |x| < \psi\left(\frac{1-q_0}{2}\right), \\ 0 & \text{per } |x| > \psi\left(\frac{1-q_0}{2}\right); \end{cases}$$

$$(28) \quad \varphi_{2n}^*(x, q_0) = \begin{cases} 1 & \text{per } |x| > \psi\left(\frac{q_0}{2}\right), \\ 0 & \text{per } 0 \leq |x| < \psi\left(\frac{q_0}{2}\right), \end{cases}$$

rimanendo precisato che nella (9) valgono i segni di uguaglianza a sinistra o a destra se e solo se $f(x)$ coincide quasi ovunque con la (27) o la (28).

Dimostriamo ora la (10). Tenuto conto della posizione (11), esaminiamo l'equazione (12) per $t \in (q_0, 2 - q_0)$, ove

$$0 \leq q_0 \leq 1, \quad -e^{-\psi^2(q_0)} \leq 2\sqrt{\pi} q_1 \leq e^{-\psi^2(q_0)} \quad [\text{vedi le (8) per } n = 0].$$

Si ha

$$(29) \quad G(q_0, q_0) = e^{-\psi^2(q_0)} \quad , \quad G(2 - q_0, q_0) = -e^{-\psi^2(q_0)}$$

e tali valori, per quanto precede, sono rispettivamente il massimo e il minimo di $2/\pi q_1$. Poiché $G(t, q_0)$ è decrescente in $(q_0, 2 - q_0)$ ⁽⁶⁾, ivi esiste ed è unica la radice dell'equazione (12). Detta t_1 tale radice, per la funzione costante a tratti

$$(30) \quad \varphi(x, q_0, q_1) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \in \left[-\infty, \psi\left(\frac{t_1 - q_0}{2}\right)\right], \\ 1 & \text{per } x \in \left[\psi\left(\frac{t_1 + q_0}{2}\right), \psi\left(\frac{t_1 - q_0}{2}\right)\right], \\ 0 & \text{per } x \in \left[\psi\left(\frac{t_1 - q_0}{2}\right), +\infty\right], \end{cases}$$

si ha

$$(31) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} [f(x) - \varphi(x, q_0, q_1)] \cdot \left[x - \psi\left(\frac{t_1 + q_0}{2}\right)\right] \cdot \left[x - \psi\left(\frac{t_1 - q_0}{2}\right)\right] dx \geq 0,$$

con il segno = se e solo se $f(x) = \varphi(x, q_0, q_1)$ quasi ovunque. Poiché

$$(32) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} \varphi(x, q_0, q_1) dx = q_0 \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x \varphi(x, q_0, q_1) dx = q_1,$$

la (31) si riduce alla

$$q_2 \geq \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} x^2 \varphi(x, q_0, q_1) dx,$$

che, ad integrazione effettuata, tenendo conto delle (32), dà la prima delle (10), con il segno di uguaglianza [vedi la (31)] se e solo se quasi ovunque $f(x) = \varphi(x, q_0, q_1)$, ove nella (30) t_1 è la radice unica della (12).

Al solito, applicando alla $f^*(x) = 1 - f(x)$, la prima delle (10), si ottiene la seconda. In questa, per le (12), (25) e (30) vale il segno = se e solo se quasi ovunque

$$(33) \quad f(x) = \varphi^*(x, q_0, q_1) = \begin{cases} 1 & \text{per } x \in \left[-\infty, \psi\left(\frac{t_2 + 1 - q_0}{2}\right)\right], \\ 0 & \text{per } x \in \left[\psi\left(\frac{t_2 + 1 - q_0}{2}\right), \psi\left(\frac{t_2 - 1 + q_0}{2}\right)\right], \\ 1 & \text{per } x \in \left[\psi\left(\frac{t_2 - 1 + q_0}{2}\right), +\infty\right], \end{cases}$$

ove t_2 è soluzione unica dell'equazione (13) in $(1 - q_0, 1 + q_0)$.

(6) Poiché $\psi'(x) = -\sqrt{\pi} e^{\psi^2(x)}$, si ha $\frac{d}{dt} G(t, q_0) = \sqrt{\pi} \left[\psi\left(\frac{t+q_0}{2}\right) - \psi\left(\frac{t-q_0}{2}\right) \right] \leq 0$.

Geometria. — *Un teorema di Lefschetz sulle intersezioni complete.*

Nota di FRANCESCO GHERARDELLI, presentata (*) dal Socio B. SEGRE.

INTRODUZIONE. — Sia W_k una varietà algebrica proiettiva non singolare, data sul corpo complesso, di dimensione complessa k . Il teorema di Lefschetz in quistione afferma che se W_k , di dimensione $k \geq 3$, è intersezione completa di $n - k$ ipersuperficie dello spazio proiettivo ambiente P_n , i divisori olomorfi di W_k sono intersezione completa di W_k con una ipersuperficie di P_n ⁽¹⁾. Per $k = n - 1$, questo comprende un noto teorema di Severi.

In questa Nota il teorema di Lefschetz viene dimostrato come conseguenza quasi immediata della Proposizione 1 (n. 2) secondo la quale sono isomorfi i gruppi delle classi di divisori linearmente equivalenti di una varietà algebrica non singolare di dimensione $n \geq 4$ e di una sua generica sezione iperpiana.

Nei nn. 2 e 3 si trovano altre applicazioni di tale proposizione.

1. Siano V_n e W_k varietà algebriche non singolari, date sul corpo complesso, di dimensione complessa n e k rispettivamente ($n > k$), e sia W_k sottovarietà di V_n . Supponiamo che l'omomorfismo naturale fra i gruppi di coomologia a coefficienti complessi di V_n e di W_k sia isomorfismo sopra o in per una certa dimensione l . Sono allora isomorfismi, rispettivamente sopra o in, gli omomorfismi naturali $\mathcal{H}^{p,q}(V_n) \rightarrow \mathcal{H}^{p,q}(W_k)$, $p + q = l$, fra gli spazi vettoriali delle classi di coomologia di « tipo » (p, q) di V_n e di W_k ⁽²⁾. Infatti, poiché $\sum_{p+q=l} \mathcal{H}^{p,q}(V_n) \simeq H^l(V_n, \mathbb{C})$, $\sum_{p+q=l} \mathcal{H}^{p,q}(W_k) \simeq H^l(W_k, \mathbb{C})$ (\mathbb{C} corpo complesso), per l'ipotesi fatta, la restrizione a W_k di una classe di coomologia non nulla di tipo (p, q) ($p + q = l$) di V , che è ancora di tipo (p, q) , non può essere la classe nulla.

Ciò premesso, supponiamo che si presenti una delle due eventualità: a) gli omomorfismi naturali $H^r(V_n, \mathbb{Z}) \rightarrow H^r(W_k, \mathbb{Z})$ (\mathbb{Z} anello degli interi) sono isomorfismi sopra per $r = l, l + 1$; b) l'omomorfismo $H^l(V_n, \mathbb{Z}) \rightarrow H^l(W_k, \mathbb{Z})$ è isomorfismo sopra e $H^{l+1}(V_n, \mathbb{Z}) \rightarrow H^{l+1}(W_k, \mathbb{Z})$ è isomorfismo in. Consideriamo quindi su V_n e su W_k la successione esatta di fasci e di omomorfismi:

$$0 \rightarrow \mathbb{Z} \rightarrow \mathbb{C}_\omega \rightarrow \mathbb{C}_\omega^* \rightarrow 0 \quad (3).$$

(\mathbb{Z} fascio costante degli interi, \mathbb{C}_ω fascio additivo dei germi delle funzioni olomorfe, \mathbb{C}_ω^* fascio moltiplicativo dei germi delle funzioni olomorfe diverse

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) Cfr. [6] p. 358.

(2) Questa osservazione è contenuta in un risultato più generale di KODAIRA e SPENCER, cfr. [5].

(3) Cfr. ad esempio [3], p. 27.

da zero) e le corrispondenti successioni esatte di coomologia su V_n e su W_k ; si ottiene così il diagramma commutativo a righe esatte:

$$(I) \quad \begin{array}{ccccccccc} \cdots & \rightarrow & H^l(V_n, Z) & \rightarrow & H^l(V_n, \mathbb{C}_{\omega}) & \rightarrow & H^l(V_n, \mathbb{C}_{\omega}^*) & \rightarrow & H^{l+1}(V_n, Z) & \rightarrow & H^{l+1}(V_n, \mathbb{C}_{\omega}) & \rightarrow \cdots \\ & & \downarrow \varphi_l & & \downarrow \psi_l & & \downarrow \chi_l & & \downarrow \varphi_{l+1} & & \downarrow \psi_{l+1} & \\ \cdots & \rightarrow & H^l(W_k, Z) & \rightarrow & H^l(W_k, \mathbb{C}_{\omega}) & \rightarrow & H^l(W_k, \mathbb{C}_{\omega}^*) & \rightarrow & H^{l+1}(W_k, Z) & \rightarrow & H^{l+1}(W_k, \mathbb{C}_{\omega}) & \rightarrow \cdots \end{array}$$

dove φ_l, ψ_l e χ_l ($l = 0, 1, \dots$) sono gli omomorfismi di restrizione indotti dall'immersione $W_k \rightarrow V_n$. Poiché V_n e W_k sono varietà kähleriane, $H^r(V_n, \mathbb{C}_{\omega})$ e $H^r(W_k, \mathbb{C}_{\omega})$ sono naturalmente isomorfi ai gruppi $\mathcal{H}^{r,0}(V_n)$ e $\mathcal{H}^{r,0}(W_k)$ rispettivamente, qualunque sia r .

Quindi, dall'osservazione precedente e dal « lemma dei cinque » segue che nel caso a) $\chi_l: H^l(V_n, \mathbb{C}_{\omega}^*) \rightarrow H^l(W_k, \mathbb{C}_{\omega}^*)$ è isomorfismo sopra; nel caso b) è isomorfismo in.

2. UNA CONSEGUENZA DEL TEOREMA DI LEFSCHETZ SULLE SEZIONI IPERPIANE. — Le ipotesi precedenti [caso a) o b)] sono certamente verificate se V_n è varietà algebrica proiettiva non singolare ($n \geq 3$) e W è una sua generica sezione iperpiana. Infatti in tal caso vale un altro teorema di Lefschetz, secondo cui gli omomorfismi naturali $H^p(V_n, Z) \rightarrow H^p(W_{n-1}, Z)$ sono isomorfismi sopra per $p \leq n-2$ e isomorfismo in per $p = n-1$ ⁽⁴⁾. Anzi, le conclusioni precedenti sussistono per ogni sottovarietà non singolare di V_n per la quale valga un teorema di Lefschetz, cioè una sottovarietà $W_k \subset V_n$, per cui gli omomorfismi naturali $H^p(V_n, Z) \rightarrow H^p(W_k, Z)$ sono isomorfismi sopra per $0 \leq p \leq k-1$ e isomorfismo in per $p = k$. In tal caso $\chi_l: H^l(V_n, \mathbb{C}_{\omega}^*) \rightarrow H^l(W_k, \mathbb{C}_{\omega}^*)$ è isomorfismo sopra per $l \leq k-2$ e isomorfismo in per $l = k-1$.

In vista di quanto segue raccogliamo sotto forma di lemma una parte dei risultati fin qui ottenuti:

LEMMA. — *Sia W_k una sottovarietà algebrica non singolare di dimensione $k \geq 2$ di una varietà algebrica V_n ($n \geq 3$) non singolare. Valga inoltre per W_k un teorema di Lefschetz, cioè l'omomorfismo naturale $H^p(V_n, Z) \rightarrow H^p(W_k, Z)$ sia isomorfismo sopra per $p \leq k-1$ e isomorfismo in per $p = k$; allora, se $k \geq 3$, l'omomorfismo $H^1(V_n, \mathbb{C}_{\omega}^*) \rightarrow H^1(W_k, \mathbb{C}_{\omega}^*)$ è isomorfismo sopra, cioè le classi di fibrati lineari equivalenti di W_k sono in corrispondenza biunivoca isomorfa colle classi di fibrati lineari equivalenti di V_n . Se $k = 2$ tale isomorfismo è soltanto iniettivo.*

Poiché V_n e W_k sono varietà algebriche, il lemma precedente contiene la seguente, più espressiva

PROPOSIZIONE 1. — *Siano V_n e W_k come sopra; allora se $k \geq 3$ ogni divisore di W_k mod. equivalenza lineare è sezione con W_k di un divisore di V_n determinato anch'esso mod. equivalenza lineare.*

(4) Per una semplice dimostrazione di questo teorema cfr. [1].

È una conseguenza immediata del lemma e del fatto che se V è varietà algebrica non singolare ogni classe di fibrati lineari equivalenti su V proviene da un divisore mod. equivalenza lineare e viceversa ⁽⁵⁾.

UN'OSSERVAZIONE. - Dal lemma e dalla proposizione precedenti segue che nel diagramma

$$\begin{array}{ccc} \cdots \rightarrow H^1(V_n, \mathbb{C}_\omega^*) & \xrightarrow{\delta_V} & H^2(V_n, \mathbb{Z}) \rightarrow \cdots \\ \downarrow \chi_1 & & \downarrow \varphi_2 \\ \cdots \rightarrow H^1(W_k, \mathbb{C}_\omega^*) & \xrightarrow{\delta_W} & H^2(W_k, \mathbb{Z}) \rightarrow \cdots \end{array}$$

φ_2 è un isomorfismo - sopra se $k \geq 3$, in se $k=2$ - fra le immagini di δ_V e di δ_W , cioè fra i gruppi delle classi di divisori di V_n e di W_k mod. l'equivalenza algebrica. In particolare, i numeri base di V_n e di W_k , $\rho(V_n)$ e $\rho(W_k)$ sono eguali per $k \geq 3$ e se $k=2$ $\rho(V_n) \leq \rho(W_k)$.

Altra conseguenza immediata è il noto *criterio di equivalenza lineare [algebrica]* secondo cui se sono linearmente [algebricamente] equivalenti le sezioni con W_k ($k \geq 2$) di due divisori di V_n , sono già linearmente [algebricamente] equivalenti i divisori stessi su V_n ⁽⁶⁾.

3. DIMOSTRAZIONE DEL TEOREMA DI LEFSCHETZ SULLE INTERSEZIONI COMPLETE. - Sia $V_n = P_n$ lo spazio proiettivo complesso di dimensione $n \geq 4$ e sia $W_k \subset P_n$ una sua sottovarietà non singolare di dimensione $k \geq 3$, intersezione completa di $n-k$ ipersuperficie di P_n .

Si vuol dimostrare che ogni divisore olomorfo D di W_k è intersezione completa con una ipersuperficie di P_n . Poiché valgono le ipotesi della proposizione 1 ⁽⁷⁾, $\chi_1: H^1(P_n, \mathbb{C}_\omega^*) \rightarrow H^1(W_k, \mathbb{C}_\omega^*)$ è isomorfismo sopra, quindi esiste un divisore D_1 di P_n tale che $D_1 \cap W_k$ è linearmente equivalente a D ; D_1 è linearmente equivalente ad un multiplo di un iperpiano E di P_n : $D_1 \equiv hE$ ed $h \geq 0$ perché D_1 sega su W_k un divisore equivalente a un divisore olomorfo, perciò D_1 è linearmente equivalente a un divisore olomorfo di P_n . L'asserto discende ora dal fatto che W_k è aritmeticamente normale e quindi il sistema lineare completo $|D_1|$ sega su W_k il sistema lineare completo $|D|$.

In particolare per $k = n-1$ si ottiene un teorema stabilito da Severi ⁽⁸⁾.

OSSERVAZIONI. - 1° Come risulta dalla dimostrazione precedente, perché ogni divisore olomorfo di W_k sia intersezione completa di W_k con una ipersuperficie di P_n è sufficiente supporre che χ_1 sia un isomorfismo sopra e che W_k sia aritmeticamente normale e non singolare.

(5) Cfr. [4] p. 874. Teorema 1.

(6) Un criterio analogo di equivalenza *lineare* vale anche per $k=1$, ma esso non discende immediatamente dal diagramma (1).

(7) Cfr. ad esempio [2] p. 462.

(8) Cfr. [7].

2° Supponiamo che la varietà non singolare W_k ($k \geq 1$) sia regolare ($H^1(W_k, \mathbb{Z}) = 0$), che il suo numero base sia eguale ad uno e che sia priva di torsione algebrica, si abbia cioè:

$$\text{Im}(H^1(W_k, \mathbb{C}_\omega^*) \rightarrow H^2(W_k, \mathbb{Z})) \simeq \mathbb{Z}.$$

In questo caso un conveniente multiplo di ogni divisore oloomorfo di W_k è intersezione completa con una ipersuperficie di P_n .

Il diagramma (1), nella parte che ora ci interessa, è dato da:

$$\begin{array}{ccccc} 0 \rightarrow H^1(P_n, \mathbb{C}_\omega^*) & \rightarrow & \mathbb{Z} & \rightarrow & 0 \\ \downarrow \psi_1 & & \downarrow \chi_1 & & \downarrow \varphi_2 \\ 0 \rightarrow H^1(W_k, \mathbb{C}_\omega^*) & \rightarrow & \mathbb{Z} & \rightarrow & 0. \end{array}$$

Poiché φ_2 è endomorfismo non banale del gruppo additivo degli interi, si possono presentare soltanto i due casi:

φ_2 è isomorfismo sopra;

φ_2 è isomorfismo iniettivo e il conucleo di φ_2 è il gruppo additivo degli interi mod. un certo intero m : Coker $\varphi_2 = \mathbb{Z}_m$.

Nel primo caso χ_1 è isomorfismo sopra, nel secondo è isomorfismo iniettivo e qualunque sia $\alpha \in H^1(W_k, \mathbb{C}_\omega^*)$, $\alpha^m \in \text{Im } \chi_1$ ($m \geq 1$).

Sia D un divisore oloomorfo di W_k ; in entrambi i casi esistono un multiplo mD di D ($m=1$ nel primo caso) e un divisore D_1 di P_n tali che $D_1 \cap W_k$ è linearmente equivalente ad mD . La dimostrazione procede di qui come quella del teorema di Lefschetz; basta soltanto ricordare che, essendo W_k non singolare⁽⁹⁾ le ipersuperficie di P_n di ordine abbastanza alto segano su W_k sistemi lineari completi.

Esempi: a) Le curve razionali non singolari, b) La superficie di Veronese...

3° Siano V_n una varietà abeliana di divisori $\delta_1 \leq \delta_2 \leq \dots \leq \delta_n$ ($n \geq 4$) e $W_k \subset V_n$ ($k \geq 3$) una sua sottovarietà intersezione completa non singolare dei divisori primi di $n-k$ funzioni theta oloomorfe di ordine ≥ 3 δ_n e appartenenti allo stesso anello di funzioni intermedie. Vale un risultato analogo ai precedenti: ogni divisore oloomorfo di W_k è intersezione completa di W_k colla varietà di zero di una funzione theta.

Infatti: a) I sistemi lineari dei divisori delle funzioni theta di ogni ordine segano su W_k sistemi lineari completi; b) Poichè l'immagine proiettiva della V_n col sistema lineare completo dei divisori delle funzioni theta di ordine $l \geq 3$ δ_n è non singolare, W_k è intersezione di ipersuperficie di V_n variabili in sistemi lineari ampi e perciò vale la proposizione 1.

(9) La proprietà, di cui qui si fa uso, che le forme di ordine abbastanza alto seghino su W_k sistemi lineari completi vale per tutte le varietà localmente normali. Cfr. ad esempio [8], p. 563, Corollario 2.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. ANDREOTTI-T. FRANKEL, *The Lefschetz theorem on hyperplane sections*, «Ann. of Math.», vol. 69, pp. 713-717 (1959).
- [2] F. HIRZEBRUCH, *Der Satz von Riemann-Roch in Faisceau-theoretischer Formulierung einige Anwendungen und offene Fragen*, «Proc. of the Intern. Congress 1954», Amsterdam (1956), vol. III, pp. 457-473.
- [3] F. HIRZEBRUCH, *Neue topologische Methode in der algebraischen Geometrie*, «Ergebnisse der Math.», neue folge, 9, Springer-Verlag, Berlino 1956.
- [4] K. KODAIRA and D. C. SPENCER, *Divisor class groups on algebraic varieties*, «Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A.», vol. 39, pp. 872-877 (1953).
- [5] K. KODAIRA and D. C. SPENCER, *On a theorem of Lefschetz and the lemma of Enriques-Severi-Zariski*, «Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A.», vol. 39, pp. 1273-1278 (1953).
- [6] S. LEFSCHETZ, *On certain numerical invariants of algebraic varieties with application to abelian varieties*, «Trans. of the Am. Mat. Soc.», vol. 22, pp. 327-482 (1921).
- [7] F. SEVERI, *Una proprietà delle forme algebriche prive di punti multipli*, «Rend. Acc. Lincei», vol. 15, pp. 691-696 (1906).
- [8] O. ZARISKI, *Complete linear systems on normal varieties and a generalization of a lemma of Enriques-Severi*, «Ann. of Math.», vol. 55, pp. 552-592 (1953).

Astrofisica. — *Test chimico D ed attività solare.* Nota (*) di
GIORGIO PICCARDI, presentata (**) dal Corrisp. G. RIGHINI.

Fra R, numero di Wolf, assunto in prima approssimazione quale indice dell'attività solare, e D, risposta del test chimico D, passa una stretta relazione ⁽¹⁾. U. Becker lo dimostrò esaurientemente nel 1955 ⁽²⁾, studiando in base a vari procedimenti statistici i dati relativi a 55 rotazioni solari consecutive, dalla 1612 (13 marzo-8 aprile 1951) alla 1666 (10 marzo-5 aprile 1955) incluse.

Ma lo studiare più a fondo la relazione fra R e D risultava non troppo agevole a causa di una vistosa perturbazione inflitta al test D da un *fattore non solare* o, più esattamente: *che non è l'attività solare*, e quindi indipendente dal numero di Wolf. Il fattore in parola è da collegare al moto della Terra, in quanto la perturbazione è periodica ed ha per periodo un anno ⁽³⁾.

Nel 1956, il Becker ideò un procedimento matematico capace di liberare la relazione fra R e D dalla relazione fra D ed il fattore non solare. Il procedimento era il seguente:

1° suddividere i valori giornalieri di R e di D a gruppi di 27, secondo le rotazioni solari di Bartels, e calcolare le *medie di rotazione*, sia di R che di D;

2° calcolare la media delle prime 13 medie di rotazione ed assegnarla alla 7^a delle 13 rotazioni considerate, sia di R che di D;

3° far *slittare* la media a 13 di rotazione in rotazione, cioè *perequare a 13* le medie di rotazione, sia di R che di D.

13 rotazioni coprono 351 giorni, cioè quasi un anno. Ogni media perequata a 13 rappresenta perciò approssimativamente una *media annuale*. Poiché la media annuale ingloba e deprime la variazione annuale di D, si ottiene, confrontando i perequati a 13 di R e di D, *una relazione esente, o quasi, dall'influsso del fattore non solare*.

In base a questo procedimento fu studiato il comportamento di D funzione di R su 70 rotazioni consecutive, dalla 1612 alla 1681 incluse, comprendenti il minimo dell'attività solare aprile-maggio 1954 ⁽⁴⁾.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica dell'Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) G. PICCARDI, « Geofisica e Meteorologia », 1, 103 (1953); 2, 9 (1954); 3, 31 (1955); « Naturwissenschaften », 41, 549 (1954).

(2) U. BECKER, « Archiv fuer Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie », Serie B, 6, 511 (1955).

(3) G. PICCARDI, « Geofisica e Meteorologia », 2, 9, 70 (1954); 3, 31 (1955); 4, 22 (1956). « Ciel et Terre », 72, N. 5/6 (1956); questi « Rendiconti » 21, 84 (1956); 23, 419 (1957); 24, 427 (1958); 25, 485 (1958); A. GIÃO, questi « Rendiconti », 25, 65 (1958).

(4) G. PICCARDI e U. BECKER, « Geofisica e Meteorologia », 4, 103 (1956).

Oggi, dopo 9 anni d'ininterrotta sperimentazione, *dopo aver superato un minimo ed un massimo dell'attività solare*, sono in grado di mostrare quali sono le caratteristiche generali della relazione fra R e D, ricavate in base all'elegante metodo proposto dal Becker.

Nel grafico qui riportato figurano 3 grandezze: R, in ascisse; D, in ordinate; *il tempo*, sul piano del grafico, rappresentato dal numero d'ordine delle rotazioni.

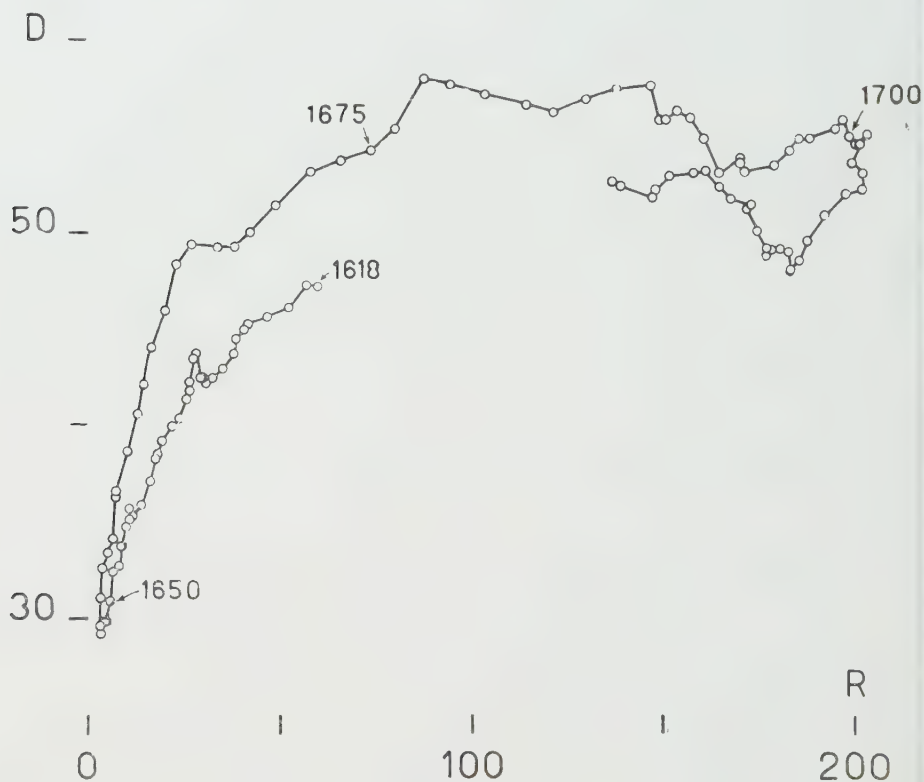


Fig. 1.

La relazione fra R e D risulta di una straordinaria evidenza.

A partire dalla rotazione 1618, B è andato diminuendo nel corso del tempo man mano che R diminuiva, fino a raggiungere il minimo valore in corrispondenza del minimo valore di R (rotazione 1653). Il vecchio ciclo solare era giunto al suo termine.

In seguito, D è andato gradatamente aumentando nel corso del tempo man mano che R aumentava ed il nuovo ciclo solare si stava evolvendo.

Ma D non ha seguito R fino ai massimi valori. Mentre R, oltrepassato il valore 100, continuava ad aumentare oltrepassando anche (di poco) il valore 200, D rimaneva praticamente costante, come se a partire da quel momento fosse giunto ad uno *stato di saturazione*. Le oscillazioni od irregolarità che si notano nel suo andamento sono dovute molto probabilmente

ad un residuo della variazione annuale indipendente da R, non completamente estinta dalla perequazione a 13.

R ha raggiunto il massimo in corrispondenza della rotazione 1702.

Durante la fase decrescente dell'attività solare, D ha seguito un cammino un poco diverso da quello seguito nella fase crescente dell'attività medesima, mantenendosi su valori inferiori e mostrando chiaramente di volersi raccordare alla rotta seguita durante la fase decrescente del ciclo solare precedente. Il test D presenta dunque una *isteresi* nei confronti di R.

Saturazione ed *isteresi* sono fatti assai importanti per chi voglia studiare i fenomeni rivelati dai tests chimici ed i tests chimici stessi.

Concludendo: le caratteristiche principali della relazione fra R e D sembrano già apparire con chiarezza dai dati relativi a 9 anni di osservazioni, includenti un minimo ed un massimo dell'attività solare. Ritornerò sull'argomento fra due anni, quando lo studio del test D sarà portato su di un intero ciclo solare.

Fisica nucleare. — *Principio di scambio nel cronotopo.* Nota di FRANCESCO PANNARIA, presentata (*) dal Socio F. SEVERI.

Nell'equazione del principio di scambio o delle quattro costanti fondamentali della materia ⁽¹⁾, $\gamma \frac{c}{h} = N$ (Numero di Avogadro), γ ha le dimensioni di una massa m per una lunghezza l , $[\gamma] = [m \cdot l]$, e quindi è un *momento della massa*; γc ha le dimensioni di uno *spin* - momento di una quantità di moto - $[\gamma c] = [m \cdot l^2 \cdot t^{-1}]$, ed è questa una ragione per la quale tutte le particelle o individualità cronotopiche naturali dovrebbero rotare su se stesse come i corpi celesti.

La γ è $= 1,331443 \cdot 10^{-13}$ (cm · g), da cui $1,331443 \cdot 10^{-13} = \lambda =$ al minimo segmento possibile di moto di scambio (mutazione di luogo, nel tempo, uniforme rettilinea) o *quanto minimo spaziale*.

Dalla equazione delle quattro costanti è deducibile un *quanto minimo di tempo* $\frac{\lambda}{c} = \tau = 4,4 \cdot 10^{-24}$ sec, armonico col *tempo psicologico*, del Severi la cui proprietà fondamentale, di essere ordinato in successione, permane qualunque sia il modo di misura del tempo fisico o naturale ⁽²⁾. Per l'equazione del principio di scambio, τ è il tempo di riversamento a *quanta* di moto di scambio: una massa che nel tempo τ riversa N *quanta* percorre λ alla velocità non superabile (c); una massa che nel tempo τ riversa 1 *quanto* percorre λ ad una velocità minima (x) che non può discendere al disotto di questo minimo $x = \lambda$ cm/sec, per cui $\frac{\lambda}{\lambda/\text{sec}} = 1$ sec.

Il quanto minimo di spazio (distanza) λ e di tempo (durata) τ compor-
tano - nella nuova concezione del moto secondo il principio di scambio - un *volume minimo* ς ed un *evento elementare* ε che (come λ e τ) segnano il passaggio da uno stato ad un altro della materia, *dalla materia combinata alle*

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

(1) Del *principio di scambio* ho parlato in numerose precedenti Memorie, pubblicate su varie riviste nel decorso decennio: le più recenti sono apparse nel «Chimico» di luglio-agosto 1959 (*Il principio di scambio*) e in «Ingegneria Ferroviaria» di ottobre 1959 (*Scambio e particelle, gravitazione e parità*).

(2) Per l'interpretazione relativistica dei fenomeni di cui intendiamo parlare, le seguenti fondamentali Memorie, di Francesco Severi, sono la base dei miei lavori che vanno dal 1949 ad oggi, e cioè dalla prima formulazione del *principio di scambio* con l'ipotesi dell'«anti-mondo» («Ingegneria Ferroviaria» di settembre-ottobre 1949) all'*Antinumeri di Avogadro* («Il Chimico» del dicembre 1959); *Riduzione dei principi di relatività ai loro elementi logici e psicologici*, «Rend. Accademia dei Lincei», 1924; *Elementi logici e psicologici dei principi di relatività*, «Rivista di Scienze», 1925; *Esame delle obiezioni d'ordine generale contro la relatività del tempo*, «Rivista di Scienze», 1925; *Materia e causalità, energia e indeterminazione* «Scientia», 1947; *Sul secondo principio di relatività e sopra una nozione «naturale» del tempo* «Commentationes Pontificia Academia Scientiarum», 1956.

materia incombinata e viceversa; e cioè, il passaggio (nei due versi dell'equilibrio di reazione) della materia con proprietà inerziali e gravitazionali alla materia che perde queste proprietà per assumerne altre, parimente fisiche, sebbene di ben differente fisicità.

La minima misura della durata del tempo τ e della lunghezza nello spazio λ , associate, danno il quanto minimo del cronotopo o *quanto elementare cronotopico* o quanto interstiziale: un prisma elementare quadridimensionale avente per tre dimensioni λ e per quarta dimensione τ .

Il quanto di spazio-tempo così concepito, sulla base della equazione del principio di scambio, è un orologio del tempo naturale. Quando nel cronotopo elementare si manifesta o si produce l'evento, la durata dell'evento è di un τ .

Il discorso può tradursi nei termini seguenti: quando una massa riversa nel cronotopo elementare – ed orologio naturale – 1 quanto (tempo di riversamento un τ) essa percorre λ nel tempo di un secondo, e cioè procede alla velocità minima possibile x ; quando una massa riversa nel cronotopo elementare N *quanta*, essa percorre λ nel tempo di un τ , e cioè procede alla velocità insuperabile c .

Quando nel volume dell'elementare cronotopico o *cronotopo dello scambio elementare* – $N_{\lambda\tau}^{-3}N$ – si diluisce 1 quanto, la particella riversante il quanto esprime la velocità x nella direzione opposta a quella del riversamento quantico (secondo il principio di scambio); la particella riversante esprime la velocità c (con direzione del moto sempre opposta a quella del riversamento quantico) quando riversa N *quanta* che si concentrano, simultaneamente, nel volume elementare del cronotopo: il tempo di riversamento – da un quanto ad N *quanta* – nel cronotopo dello scambio elementare, non può che essere τ . Infine, certe direzioni di cotesto cronotopo sono possibili ed altre sono vietate: sono possibili tutte le direzioni che comportano un percorso uguale a λ e vietate tutte le altre, non essendoci, nell'elementare cronotopico, direzioni che comportano lunghezze multiple di λ .

Il *moto fluente* – uniforme rettilineo – alle velocità possibili da x a c e nelle altre direzioni possibili (oltre ai vettori dei λ consentiti nel cronotopo elementare), risulta dalla combinazione di più cronotopi elementari: ad ogni λ d'ogni cronotopo combinato ad un altro, i *quanta* riversati vengono riassunti, come quanto totale, per la conservazione del moto fluente ulteriore a λ . Il riversamento *nel* cronotopo è a *quanta* e τ è il tempo di riversamento del numero dei *quanta* – da 1 ad N – per l'espressione delle varie velocità, da x a c , con cui è percorso λ ; l'assorbimento *dal* cronotopo è continuo, in totale, di un solo quanto, ed avviene allo scadere di ciascun λ delle combinazioni cronotopiche. D'onde deriva *un principio d'inerzia avente valore nel cronotopo elementare e che poi risulta anche dalle combinazioni dei cronotopi elementari*.

Il *moto influente* o moto della dinamica newtoniana (della variazione di velocità), è il moto composto di segmenti di moto fluente alle varie velocità tra x e c ; i luoghi nei quali si ha una variazione della velocità sono discon-

tinuità cronotopiche e d'interferenze dei riversamenti quantici, rispetto alla continuità uniforme del susseguirsi dei cronotopi elementari.

Annotiamo ora talune conseguenze più ovvie della equazione esprimente il principio di scambio.

Il *moto fluente* - *uniforme rettilineo* - è il moto di scambio; il *moto influente* o *moto vario* è il moto risultante dalle interferenze di scambio. Lo *scambio* e le *interferenze di scambio* sono elementi essenziali del principio d'inerzia cronotopico ed hanno valore assoluto.

Il moto di scambio giustifica, fisicamente:

- a) la velocità c insuperabile;
- b) la velocità x minima.

Il cronotopo elementare è *antiinerziale dell'inerziale* riversamento quantico; ed ambedue - cronotopo elementare e riversamento nel cronotopo elementare - concorrono alla *condizione del moto*. È come dire che è antiinerziale la materia incombinata rispetto alla materia combinata, inerziale.

Ad ogni riversamento quantico nel cronotopo elementare - da 1 quanto ad N *quanta* - corrisponde una densità quantica del cronotopo che è una proprietà dello spazio.

Il riversamento quantico è l'onda del corpuscolo riversante e perciò in moto: il dualismo onda-corpuscolo è un aspetto del moto fluente, e cioè della conservazione del moto in direzione e grandezza ⁽³⁾.

Lo sfondo assoluto del moto di scambio sono λ e τ che non variano relativisticamente: « ogni teoria di relatività lascia un residuo di assoluto » (Severi). Variano scambievolmente la « continuità » del cronotopo, che diminuisce col riversamento quantico, e la velocità: in tal senso λ percorso alla velocità c è il massimo segmento del moto di scambio, mentre è il minimo segmento alla velocità x .

I quanti riversati che dovrebbero indurre al moto nelle direzioni vietate, si traducono, per la particella riversante, nel suo restare in loco: i quanti riversati divengono essi stessi particelle, oppure interferiscono tal quali, o combinandosi, con i quanti di riversamento di altre particelle, e generano in tal modo le *forze di scambio* fra le particelle. È noto che le forze nucleari si esercitano ad una distanza pari a λ dell'equazione fondamentale della materia o del principio di scambio.

Se ogni particella ha una propria antiparticella e se si identifica il tempo τ con la *durata di coniugazione* di un quanto riversato (da una particella in moto di scambio) con una antiparticella elementare, ad ogni particella spettano, nel cronotopo elementare, un numero stragrande di *antiparticelle elementari*. Poiché nel tempo τ possono essere riversati nel cronotopo elementare fino ad N *quanta*, il numero di antiparticelle elementari nel volume cronotopico è in relazione ad N . Per questa via si approfondisce il significato del

(3) F. PANNARIA, *Nuove vedute in biochimica*, « Il Chimico », luglio-agosto-settembre 1958: alle pp. 7 e 8 di questa Memoria si mostra come si giunga all'assioma del corpuscolo-onda di L. de Broglie partendo dalle due proposizioni del principio di scambio.

Numero di Avogadro: sono le antiparticelle elementari di un *Antinúmero di Avogadro* che, nelle condizioni della legge di Avogadro, dispongono sempre alla stessa guisa – *indipendentemente dalla massa* – le particelle di Avogadro.

Si perviene altresì al numero di antiparticelle elementari spettanti a ciascuna particella che risponda alla legge di Avogadro, ed al numero di antiparticelle elementari correlative ad una grammo-molecola di qualsiasi sostanza (*Antinúmero di Avogadro*). Con ciò si rende possibile la traduzione in termini di *particella-antiparticelle elementari* di tutto quanto si è detto.

Le forze si originano dai contatti *materia combinata-materia incombinata* (impropriamente « antimateria ») e dalle *coniugazioni particella-antiparticelle elementari* – mediante i *quanta* – e possono tradursi come interferenze, interazioni e combinazioni dei riversamenti quantici.

Possiamo inoltre definire la quiete nello spazio che finora non aveva senso: un corpo in quiete assoluta è un corpo le cui particelle sono coniugate, ciascuna, con la propria antiparticella *soltanto*. Una particella di Avogadro, una molecola, è in quiete quando è coniugata all'antimondo – della materia incombinata e delle antiparticelle – soltanto mediante la propria antiparticella e non si coniuga con nessuna antiparticella elementare.

Questa definizione dello *stato di quiete* conduce ad una concezione della *condizione di moto* che è puramente fisica e che l'esperienza futura potrebbe rendere indipendente dall'osservatore. La materia in quiete assoluta è materia pura nel senso di Severi ed è caratterizzata dall'aver massa di riposo nulla ⁽⁴⁾.

La prima cognizione di questi rapporti *particella-antiparticelle* – che implicano vettori, tensori, interazioni, influenza delle condizioni dello spazio – sono stati gli antielementi di F. Severi (1946) – le Memorie citate, del Severi – ed il principio di scambio con la conseguente ipotesi dell'« antimondo » (1949) e successive Memorie dell'autore della presente Nota.

(4) FRANCESCO SEVERI, *Materia ed antimateria*, « Ingegneria Ferroviaria », novembre 1959; *Materia, antimateria, materia pura*, « Ingegneria Ferroviaria », marzo 1960.

Fisica matematica. — *Ancora sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico.* Nota di MARIALUISA DE SOCIO, presentata (*) dal Corrisp. D. GRAFFI.

1. In una Nota precedente⁽¹⁾ ho ritrovato per altra via alcuni risultati validi sul fronte di un'onda piana che si propaga in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico, risultati che avevo ottenuto risolvendo le equazioni di Maxwell mediante la trasformazione di Laplace. Ora la trasformazione di Laplace si può applicare, almeno senza incontrare grandi difficoltà, supponendo il mezzo omogeneo, invece il metodo applicato nella Nota ora citata (analogo a quello delle caratteristiche) mi ha permesso di considerare anche mezzi non omogenei, supponendo però variabili solo il numero N dei corpuscoli elettrizzati per unità di volume e il numero ν degli urti tra i corpuscoli per unità di tempo.

In questa Nota completerò la ricerca precedente considerando anche il caso, meno importante dal punto di vista fisico, ma non privo d'interesse, almeno dal punto di vista matematico, in cui anche la costante dielettrica ϵ_0 del gas è variabile.

Più precisamente, fissato un sistema di riferimento cartesiano ortogonale $Oxyz$, considererò la propagazione nella direzione dell'asse z di un'onda elettromagnetica piana non sinusoidale in un gas ionizzato di costante dielettrica ϵ_0 , funzione come N e ν di z , e soggetto ad un campo magnetico costante \mathbf{H}_0 , inclinato di un generico angolo φ rispetto alla direzione dell'asse z ; sceglierò il riferimento in modo che \mathbf{H}_0 sia parallelo al piano yz .

Come nella Nota citata in⁽¹⁾ pensiamo che l'onda propagantesi sia dovuta alla sovrapposizione di due onde, l'una con il campo magnetico nel piano $z = 0$ sempre parallelo all'asse x , l'altra con il campo magnetico, nello stesso piano $z = 0$, sempre parallelo all'asse y ; supponiamo inoltre il campo elettromagnetico nel semispazio $z \geq 0$ nullo per $t \leq 0$ e continuo, assieme alle sue derivate, per $t > 0$, salvo sul fronte d'onda che per $t = 0$ supporremo coincidente col piano $z = 0$.

Dimostreremo, come nella Nota precedente, che le componenti del campo magnetico, nulle sul piano $z = 0$, restano tali assieme alle loro derivate prime sul fronte d'onda, mentre le loro derivate seconde risultano sempre sul fronte d'onda e per $z > 0$, diverse dallo zero: anzi è possibile calcolare, come nella Nota precedente, il loro valore.

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) M. DE SOCIO, *Sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico*, « Rendiconti Acc. Lincei », ser. 8^a, XXVII, 368-373 (1959).

2. Le componenti del vettore elettrico e magnetico \mathbf{E}, \mathbf{H} soddisfano alle equazioni di Maxwell, che scriviamo anche ora nella forma cartesiana:

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial H_y}{\partial z} = \epsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} + Ne v_x \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} = \epsilon_0 \frac{\partial E_y}{\partial t} + Ne v_y \\ \epsilon_0 \frac{\partial E_z}{\partial t} + Ne v_z = 0 \end{array} \right. \quad (I') \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial E_y}{\partial z} = -\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} \\ \frac{\partial H_z}{\partial t} = 0, \end{array} \right.$$

dove ϵ_0 , N e v hanno il significato già esposto, μ_0 è una costante che rappresenta la permeabilità magnetica del gas ionizzato, e la carica degli elettroni, v_x, v_y, v_z le componenti della loro velocità media che soddisfano alle equazioni già indicate nella Nota citata:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v v_x + \omega_0 v_z \sin \varphi - \omega_0 v_y \cos \varphi = \frac{e}{m} E_x \\ \frac{\partial v_y}{\partial t} + v v_y + \omega_0 v_x \cos \varphi = \frac{e}{m} E_y \\ \frac{\partial v_z}{\partial t} + v v_z - \omega_0 v_x \sin \varphi = \frac{e}{m} E_z, \end{array} \right.$$

in cui m è la massa dell'elettrone e ω_0 vale $\frac{e\mu_0 H_0}{m}$. Sul fronte d'onda, che si propaga come si è visto nella Nota precedente con velocità $c = \frac{dz}{dt} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ (dove ϵ_0 è calcolata per il valore di z corrispondente al fronte d'onda), si può supporre nulla la velocità media \mathbf{v} degli elettroni, mentre fra le componenti del campo sussistono sempre le relazioni di Love:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} H_x = -\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_y \\ H_y = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_x \end{array} \right.$$

3. Riferiamoci ora per fissare le idee ad una delle due onde componenti l'onda in propagazione, supponiamo cioè sul piano $z = 0$ $H_y = 0$ in ogni istante e quindi, dalla seconda di (3) $E_x = 0$ per $t = 0$ sul fronte, che in questo istante coincide col piano $z = 0$, e verifichiamo anzitutto, come nella Nota citata, che E_x ed H_y sono sempre nulli sul fronte assieme alle loro derivate prime. A questo scopo osserviamo che, anche nel caso di ϵ_0 variabile con z , sul fronte d'onda valgono, nel senso precisato nella Nota citata, le relazioni:

$$\frac{dE_x}{dt} = \frac{\partial E_x}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} - \frac{\mu_0}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial H_y}{\partial t},$$

mentre, dalla seconda equazione di (3) risulta, sempre sul fronte:

$$\frac{dE_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} H_y \right) = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \left(\frac{\partial H_y}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) - \frac{H_y}{2 \epsilon_0} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{d\epsilon_0}{dt} \quad (2)$$

(2) Ovviamente, essendo sul fronte d'onda $z = ct$, ha senso la derivata $d\epsilon_0/dt$ che vale $:(d\epsilon_0/dz)$.

Associando le due equazioni ottenute e sommando membro a membro ottiene, per la seconda di (3):

$$\frac{dE_x}{dt} = -\frac{1}{4\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} H_y \frac{d\varepsilon_0}{dt} = -\frac{E_x}{4\varepsilon_0} \frac{d\varepsilon_0}{dt}.$$

Poiché è $E_x = 0$ per $t = 0$, da questa equazione segue che E_x è costantemente nulla sul fronte e così pure H_y , come si ha immediatamente dalle equazioni di Love.

Con procedimento analogo (basta scambiare E_x con E_y , H_y con $-H_x$) si ottiene sul fronte:

$$\frac{dE_y}{dt} = -\frac{E_y}{4\varepsilon_0} \frac{d\varepsilon_0}{dt}$$

e quindi sul fronte d'onda all'istante t :

$$(4) \quad E_y(t) = E_y(0) \sqrt[4]{\frac{\varepsilon_0(t)}{\varepsilon_0(0)}},$$

mentre, dalla prima equazione di (3), segue:

$$(5) \quad H_x(t) = H_x(0) \sqrt[4]{\frac{\varepsilon_0(t)}{\varepsilon_0(0)}}.$$

Passiamo ora alla considerazione delle derivate parziali prime delle componenti E_x ed H_y sul fronte d'onda. Poiché le (4) della Nota citata sono valide anche se ε_0 dipende da z , si ha sul fronte la relazione (conseguenza appunto delle (4)):

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H_y}{\partial t} \right) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \frac{2}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t \partial z} + \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \right),$$

mentre, ricordando che E_x è sempre nullo sul fronte, si calcola:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dE_x}{dt} \right) = \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \frac{2}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t \partial z} + \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{1}{2\varepsilon_0 \mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z} \frac{d\varepsilon_0}{dt} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}.$$

Segue pertanto, in base alla seconda equazione di (1') e ricordando che E_x è costante sul fronte d'onda:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H_y}{\partial t} \right) = \frac{1}{4\varepsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial t} \frac{d\varepsilon_0}{dt}.$$

Poiché è $\frac{\partial H_y}{\partial t} = 0$ per $t = 0$ (il fronte per $t = 0$ coincide col piano $z = 0$), ha $\partial H_y / \partial t$ nullo costantemente sul fronte e allora, dalla seconda di (1') risulta sul fronte $\frac{\partial E_x}{\partial z} = 0$. Poiché $\frac{dE_x}{dt} = 0$, segue $\partial E_x / \partial t$ nulla e, dalla prima di (1') (si ricordi che $v_x = 0$ sul fronte) anche $\partial H_y / \partial z$ nulla; si completa così una dimostrazione della Nota precedente.

Consideriamo ora il comportamento delle derivate seconde parziali del campo sul fronte d'onda ed in particolare riferiamoci alla derivata seconda

rispetto al tempo della componente H_y . Poiché continuano a valere le relazioni (5) della Nota citata, si ha ancora:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} \right) &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(\frac{\partial^3 E_x}{\partial t^3} + \frac{2}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^3 E_x}{\partial t^2 \partial z} + \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^3 E_x}{\partial z^2 \partial t} \right) - \frac{N e^2}{2 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^2 v_x}{\partial t^2} \\ \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\partial E_x}{\partial t} \right) &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t \partial z} \right) = \frac{\partial^3 E_x}{\partial t^3} + \frac{2}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{\partial^3 E_x}{\partial t^2 \partial z} + \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^3 E_x}{\partial z^2 \partial t} - \\ &\quad - \frac{1}{2 \epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t \partial z} \frac{d\epsilon_0}{dt} = 0 \end{aligned}$$

e quindi, sostituendo nell'espressione precedente si ottiene, ricordando le relazioni (4) e (6) della Nota citata, valide anche nel caso presente:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} \right) - \frac{1}{4 \epsilon_0} \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} \frac{d\epsilon_0}{dt} = -\frac{N e^2 \omega \cos \varphi}{2 m \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} E_y(t) = -\frac{N e^2 \omega \cos \varphi}{2 m \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} E_y(0) \sqrt[4]{\frac{\epsilon_0(0)}{\epsilon_0(t)}},$$

ovvero sul fronte all'istante t :

$$(7) \quad \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} = -\frac{N e^2 \omega \cos \varphi \sqrt[4]{\frac{\epsilon_0(0)}{\epsilon_0(t)}}}{2 m \sqrt{\mu_0}} E_y(0) \int_0^t \frac{1}{\epsilon_0(t)} dt$$

e, introducendo l'indice di rifrazione ⁽³⁾:

$$(8) \quad \frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} = -\frac{N e^2 \omega \cos \varphi E_y(0)}{2 m} \sqrt{\frac{n(z)}{n(0)}} \int_0^z \frac{n(0)}{n(z)} dz.$$

Notiamo infine che, essendo $\partial H_y / \partial t$ costantemente nullo sul fronte, si ha:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \frac{\partial^2 H_y}{\partial t \partial z} = 0,$$

relazione che permette il calcolo di $\partial^2 H_y / \partial t \partial z$; in modo analogo, tenendo conto che $\partial H_y / \partial z$ è costantemente nullo sul fronte, si ricava $\partial^2 H_y / \partial z^2$. Dalle (4) della Nota precedente si possono poi calcolare le tre derivate seconde di E_x sul fronte e quindi risulta verificato come le derivate seconde di H_y ed E_x sono note e diverse da zero sul fronte d'onda.

4. Esaminiamo ora l'altra onda propagantesi, supponiamo cioè che sul piano $z = 0$ sia sempre nulla H_x .

Con considerazioni analoghe a quelle effettuate in precedenza per l'onda già studiata (basta scambiare E_y con E_x , H_x con $-H_y$, v_x con v_y) si dimostra

(3) È infatti, ricordando che $n = \sqrt{\epsilon_0}$

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt[4]{\frac{\epsilon_0(t)}{\epsilon_0(0)}}}{\sqrt{\mu_0}} \int_0^t \frac{1}{\epsilon_0(t)} dt &= \frac{\sqrt[4]{\frac{\epsilon_0(t)}{\epsilon_0(0)}}}{\sqrt{\epsilon_0(t) \epsilon_0(0)}} \int_0^z \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0(z)}} dz = \\ &= \sqrt[4]{\frac{\epsilon_0(t)}{\epsilon_0(0)}} \int_0^z \sqrt{\frac{\epsilon_0(0)}{\epsilon_0(z)}} dz = \sqrt{\frac{n(z)}{n(0)}} \int_0^z \frac{n(0)}{n(z)} dz. \end{aligned}$$

che E_y ed H_x sono sempre nulle sul fronte insieme alle loro derivate prime mentre si ha:

$$\frac{\partial^2 H_x}{\partial t^2} = - \frac{Ne^2 \omega_0 \sqrt{\epsilon_0(0) \epsilon_0(t)} \cos \varphi}{2 m \sqrt{\mu_0}} E_x(0) \int_0^t \frac{1}{\epsilon_0(t)} dt,$$

formula del tutto identica alla (6) salvo lo scambio degli indici x e y ; ovviamente anche questa formula si può mettere nella forma (8).

Si possono poi calcolare, come nel caso precedente, tutte le derivate seconde di H_x ed E_y che risultano diverse da zero sul fronte.

Le considerazioni della Nota citata ci conducono poi alle relazioni seguenti per la componente longitudinale E_z del campo elettrico nel fronte d'onda

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = 0$$

$$\frac{\partial^3 E_z}{\partial t^3} = - \frac{Ne}{\epsilon_0} \frac{\partial^2 v_z}{\partial t^2} = - \frac{Ne^2 \omega_0 \sin \varphi}{m \epsilon_0(t)} E_x(t) = - \frac{Ne^2 \omega_0 \sin \varphi}{m \epsilon_0(t)} \sqrt{\frac{\epsilon_0(0)}{\epsilon_0(t)}} E_x(0),$$

ovvero compare sul fronte una componente longitudinale del campo elettrico infinitesima del 3° ordine.

Chimica. — *Spettro infrarosso dell'argento metile deuterato.* Nota di GIACOMO COSTA e GIANCARLO DE ALTI, presentata (*) dal Socio V. CAGLIOTI.

Come parte di un programma di ricerche sui composti organometallici del rame e dell'argento [1-4] abbiamo considerato anche gli spettri I.R. del rame e dell'argento metile. In questa sede vogliamo brevemente riferire sui risultati ottenuti includendo i dati relativi all'argento metile completamente deuterato.

Per il rame metile (CuCH_3) si erano identificate sei bande di assorbimento, che per posizione ed intensità si era ritenuto di poter assegnare alle vibrazioni caratteristiche di una molecola del tipo CX_3Y con simmetria C_{3v} .

Il calcolo delle costanti di forza approssimate, adottando distanze di legame ed angoli come negli alogenuri di metile e con l'uso di una funzione potenziale semplificata, ha dato infatti, per quanto riguarda il gruppo CH_3 , risulti del tutto analoghi a quelli degli alogenuri di metile. In particolare le costanti di forza si avvicinano di più a quelle del bromuro di metile.

Il miglior gruppo di costanti di forza si ottiene adottando una distanza $\text{Cu}-\text{C}$ di $2,2 \text{ \AA}$ e la costante di forza del legame stesso risulta di $2,96 \text{ md/\AA}$.

I risultati per il rame metile sono riassunti nella seguente tabella.

TABELLA I.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ *Costanti di forza (md/\AA)*

CuCH_3 (tutte le bande osservate)	(calcolate)	BrCH_3 (solo fondamentali)	CuCH_3 BrCH_3 (*)		
615	630 ν_3	611	f_d (C—H)	4,7	5,12
645			f_D (C—Cu)	2,96	2,86
648			f_a ($\text{H}\hat{\text{C}}\text{H}$)	0,427	0,535
800			f_β ($\text{H}-\hat{\text{C}}-\text{Cu}$)	0,686	0,628
880			$f_{a\beta}$	—0,033	—0,01
1020	1073 ν_6	954	Distanze ed angoli di legame		
1046					
1090	2 ν_3		$\alpha = \beta = 109^\circ 28'$		
1185			C—H = 1,093 \AA		
1262			C—Cu = 2,2 \AA		
1328	1351 ν_2	1305			
1405	1412 ν_5	1444			
2851	2853 ν_1	2972			
2922		3057			
2955	2972 ν_4				

(*) Tratte da H. B. WEISSMANN, R. B. BERNSTEIN, S. E. ROSSER, A. G. MEISTER e F. F. CLEVELAND, « J. Chem. Phys. », 23, 544 (1955), che hanno calcolato per CH_3Br e CD_3Br un gruppo di 16 costanti di forza.

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

Il derivato metilico dell'argento ha la formula $2 \text{AgCH}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ ed il suo spettro I.R. è complicato, rispetto a quello del CuCH_3 dalla presenza delle bande di assorbimento dell'anione NO_3^- . In base all'esame comparativo dello spettro dell' AgNO_3 ottenuto con la tecnica della pastiglia usando AgCl come mezzo disperdente, abbiamo cercato di determinare le frequenze proprie dell' AgCH_3 .

Sebbene il campo spettrale esaminato sia esteso da 3000 a 350 cm^{-1} (utilizzando prismi ed ottiche in LiF , NaCl , KBr e CsBr) non si sono potute identificare le sei bande da assegnare ai modi fondamentali di vibrazione di una molecola CX_3Y . Poterono infatti essere assegnate all' AgCH_3 solo quattro bande di cui due nella zona della vibrazione di valenza C—H .

Per una più sicura assegnazione dei modi di vibrazione fondamentale e per la successiva interpretazione dello spettro, abbiamo preso in esame il corrispondente composto completamente deuterato $2 \text{AgCD}_3 \cdot \text{AgNO}_3$.

Questo è stato preparato a partire dallo ioduro di deuterometile, attraverso il piombo tetradeuterometile $\text{Pb}(\text{CD}_3)_4$ e con le stesse reazioni adottate nella preparazione dell'argento metile.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella.

TABELLA II.

AgNO_3	$2 \text{AgCH}_3 \cdot \text{AgNO}_3$	assegnazione	$2 \text{AgCD}_3 \cdot \text{AgNO}_3$	assegnazione
743	750		?	
804	800		802	
	835		810	
			850	ν_2
1042 <i>dd</i>	1040 <i>dd</i>		1043 <i>mf</i>	ν_4
1075	1078		1078	
	1135 <i>ff</i>	ν_2	1135 <i>d</i>	
1322 <i>ff</i>	1260–1360 <i>ff</i>		1300–1320 <i>ff</i>	
1384 <i>ff</i>	1380 <i>ff</i>		1345 <i>f</i>	
	1434	ν_4	1380 <i>f</i>	
			2103	
	2867		2217	ν_1
	2945	ν_1	2230	ν_3
	2980	ν_3		

Le bande, alle frequenze in corsivo nella tabella, che per posizione ed intensità non sono attribuibili a vibrazioni dell'anione NO_3^- , sono da assegnarsi probabilmente a vibrazioni interne al gruppo metile e precisamente a vibrazioni di valenza C—H (2945, 2980) o C—D (2217–2230) e a deformazioni $\text{H—}\hat{\text{C}}\text{—H}$ (1135, 1434) o $\text{D—}\hat{\text{C}}\text{—D}$ (850, 1043).

Si deve notare che, a parte le vibrazioni di valenza C—H e C—D nelle zone intorno a 3000 e a 2200 cm^{-1} , questa assegnazione rappresenta un tentativo data la presenza degli assorbimenti attribuiti al gruppo NO_3^- in zone molto vicine a quelle in cui appaiono le bande in questione. Anche nello spettro del composto deuterato, come in quello dell'argento metile, non si sono potute riscontrare bande assegnabili con qualche verosimiglianza alla vibrazione di valenza C—Ag o alla deformazione $\text{H}-\hat{\text{C}}-\text{Ag}$ o $\text{D}-\hat{\text{C}}-\text{Ag}$.

DISCUSSIONE.

La molecola CX_3Y tetraedrica del tipo qui discusso, in cui il peso di X è notevolmente diverso da quello di Y, può essere considerata come costituita da un gruppo CX_3 avente quattro vibrazioni fondamentali, collegato ad un atomo Y, il quale dà origine a due altre vibrazioni (di valenza e di deformazione) rispetto al gruppo CX_3 .

Le vibrazioni fondamentali di CX_3Y hanno origine dall'accoppiamento delle prime quattro vibrazioni con le seconde due.

Il grado di « mescolamento » delle sei vibrazioni risultanti è tanto maggiore quanto più vicini sono i pesi di X e di Y e le costanti di forza dei legami C—X e C—Y.

Quando questi valori sono molto differenti, le quattro frequenze dei modi propri del gruppo CX_3 devono « emergere » e tendere a quelle del gruppo CX_3 isolato. In particolare, quando la costante di forza C—Y tende a zero, le frequenze della vibrazione di valenza e di deformazione C—Y tendono anche esse a zero.

La Tabella III illustra queste considerazioni per i gruppi CH_3 e CD_3 .

TABELLA III.

CH_3Y						
Y =	D	F	Cl	Br	I	Ag
ν_1	2982	2964	2966	2972	2970	2945
ν_2	1306	1464	1354	1305	1251	1135
ν_3	2205	1046	732	611	533	—
ν_4	3030	3006	3042	3057	3060	2980
ν_5	1477	1466	1454	1444	1440	1434
ν_6	1156	1197	1015	954	880	—
CD_3Y						
Y =	H	F	Cl	Br	I	Ag
	2141	2089	2161	2157	2155	2103
	1046	1135	1029	993	951	850
	2992	987	695	578	501	—
	2269	2258	2286	2293	(2300)	2230
	1299	1071	1058	1056	1049	1043
	982	903	775	712	661	—

A causa della grande differenza fra le costanti di forza C—H e C—D da un lato e tutte le altre costanti attive nella molecola, le frequenze ν_1 e ν_2 (vibrazioni di valenza C—H e C—D) sono notevolmente costanti e vicine a quelle delle corrispondenti vibrazioni nei CH_3 e CD_3 isolati.

Le ν_2 e ν_5 (rispettivamente deformazioni simmetrica ed antisimmetrica di CX_3) risentono maggiormente della variazione di Y poiché implicano in una certa misura (maggiore per ν_2) la deformazione di ambedue gli angoli $\text{X}-\hat{\text{C}}-\text{X}$ e $\text{X}-\hat{\text{C}}-\text{Y}$. Le ν_3 e ν_6 infine corrispondono ai modi implicanti prevalentemente lo stiramento del legame C—Y e la deformazione $\text{X}-\hat{\text{C}}-\text{Y}$ e dipendono quindi essenzialmente da Y.

Partendo da queste considerazioni abbiamo provato ad interpretare le frequenze sperimentali dei gruppi CH_3 e CD_3 , quali frequenze proprie dei gruppi isolati ed abbiamo tentato un calcolo delle costanti di forza utilizzando la funzione potenziale e la matrice G per la molecola CX_3 piramidale (5).

I risultati sono riassunti nella Tabella IV.

TABELLA IV.

Controllo con la regola del prodotto degli spostamenti dovuti alla sostituzione isotopica.

Specie A	$\frac{\Pi \nu^i}{\Pi \nu} = 0,564$	$\left(\frac{ G^i }{ G } \right)^{1/2} = 0,5483$		
Specie E	$\frac{\Pi \nu^i}{\Pi \nu} = 0,544$	$\left(\frac{ G^i }{ G } \right)^{1/2} = 0,5446$		
Matrice F	F_{11}	5,009	F_{33}	4,742
	F_{22}	0,746	F_{44}	0,535
	F_{21}	\ominus	F_{34}	\ominus
Costanti di forza		Frequenze		
		osservate	calcolate	
$f_d = f_{\text{C-H}} = f_{\text{C-D}} = 4,81$		ν_1	2945	2946
		A		
		ν_2	1135	1131
$f_a = f_{\text{H}-\hat{\text{C}}-\text{H}} = f_{\text{H}-\hat{\text{C}}-\text{D}} = 0,5071$		ν_3	2980	2981
		E		
		ν_4	1434	1432
$f_{dd} = 0,090$				
$f_{aa} = 0,058$		ν_1	2217	2114
		A		
		ν_2	850	864
$f_{da} = 0$		ν_3	2230	2215
		E		
		ν_4	1043	1047

Il controllo con la regola del prodotto ha dato un risultato soddisfacente, il che indica che l'assegnazione tentata nei due spettri è coerente con la variazione di massa fra H e D nella sostituzione isotopica.

Le costanti di forza (approssimate) ricavate sono in buona accordo con quelle generalmente accettate per il legame C—H (o C—D) e le frequenze calcolate sono in ottimo accordo con quelle osservate.

Questi risultati suggeriscono che i dati dello spettro I.R. dell'argento metile e del corrispondente prodotto deuterato corrispondono a quelli prevedibili per un gruppo CH_3 o CD_3 avente legami molto allentati con il resto della molecola.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. COSTA e A. CAMUS, « Gazz. Chim. It. », 86, 77 (1956).
- [2] G. COSTA e A. CAMUS, « Gazz. Chim. It. », 86, 997 (1956).
- [3] G. COSTA e G. DE ALTI, « Gazz. Chim. It. », 87, 1273 (1957).
- [4] G. COSTA, G. DE ALTI e N. SILLANI, « Pubbl. Fac. Scienze », Trieste N. 26 (1958).
- [5] K. VENKATESWARLU e S. SUNDARAM, « Proc. Phys. Soc. », 69 A, 180 (1956).

Chimica. — *Gruppi di ripetizione a catena dei polimeri lineari cristallini*^(*). Nota di PAOLO CORRADINI, presentata^(**) dal Socio G. NATTA.

Tutti gli omopolimeri lineari capaci di cristallizzare, la cui struttura cristallina sia nota, hanno una conformazione della catena allo stato cristallino che soddisfa alla condizione di essere formata dalla ripetizione a catena di unità strutturali (corrispondenti generalmente a una unità monomerica) geometricamente equivalenti rispetto a un asse.

Questo postulato, enunciato per la prima volta nel Meeting dell'A.C.S. di S. Francisco nel 1958 [1] si è dimostrato proficuo nell'agevolare l'interpretazione della struttura di numerosi polimeri cristallini [2].

Svilupperemo in questa Nota le implicazioni di questo postulato.

Definizioni. — Come già discusso in un precedente lavoro [1] se si assegnano coordinate cilindriche ρ_i, φ_i, z_i a un certo numero di atomi sufficiente a caratterizzare la conformazione dell'unità strutturale nei riguardi di un asse, sono geometricamente equivalenti rispetto allo stesso asse, unità strutturali i cui atomi abbiano coordinate (con qualunque valore definito di Φ e Z)

- (1) $\rho_i, \varphi_i + \Phi, z_i + Z$ (unità isomorfe isocline)
- (2) $\rho_i, \varphi_i + \Phi, Z - z_i$ (unità enantiomorfe anticline)
- (3) $\rho_i, \Phi - \varphi_i, Z - z_i$ (unità isomorfe anticline)
- (4) $\rho_i, \Phi - \varphi_i, z_i + Z$ (unità enantiomorfe isocline).

In più, se unità strutturali enantiomorfe isocline risultano indistinguibili tra loro, le chiameremo olomorfe; se unità strutturali isomorfe anticline sono indistinguibili tra loro, le chiameremo olocline.

Con ripetizione a catena, intendiamo che la ripetizione lungo l'asse delle unità strutturali si realizza attraverso una successione di legami, che nel seguito del lavoro, senza perdita di generalità, supporremo definita in un modo, e in un modo solo.

OPERATORI DELLA RIPETIZIONE A CATENA DI UNITÀ ISOMORFE ISOCLINE

Una catena infinita, formata da elementi geometricamente equivalenti rispetto a un asse, ha due coordinate periodiche, φ e z .

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

Operatori che consentono di replicare lungo l'asse una unità strutturale isomorfa isoclina rispetto a una data unità, debbono per (1) contenere una traslazione lungo φ , o lungo z , o lungo z e φ . Consistentemente tuttavia con la definizione di ripetizione a catena, escluderemo dalle ulteriori nostre considerazioni, gli operatori che non contengono una traslazione lungo z , in quanto portano, nel caso non degenerare in cui i legami che connettono la catena non giacciono tutti sull'asse della catena stessa, a duplicare la catena in catene coassiali ruotate di un certo angolo rispetto alla catena di partenza. Considereremo insomma vietato qualsiasi operatore di rotazione r attorno all'asse z .

Restano allora, come unici operatori della ripetizione a catena di unità somorfe isocline, gli operatori:

t che ripete a una unità strutturale con coordinate ρ, φ, z una unità strutturale con coordinate $\rho, \varphi, z + c$;

s che ripete a una unità strutturale con coordinate ρ, φ, z una unità strutturale con coordinate $\rho, \varphi + 2\pi \frac{N}{M}, z + c \frac{1}{M}$.

Applicazioni successive di s danno luogo a una catena elicoidale di periodo c , contenente M unità strutturali in N passi. Associeremo d'ora in poi a s , quando ce ne sarà bisogno, i parametri caratteristici M e N nella forma (M/N) (M e N primi tra loro).

ALTRI OPERATORI DI SIMMETRIA NELLE RIPETIZIONI A CATENA.

Gli operatori di simmetria che possono permettere la ripetizione di unità enantiomorfe o anticline rispetto a una data unità strutturale, debbono essere compatibili con le definizioni (2) (3) (4) precedentemente date. Pertanto, debbono essere tali da lasciare le coordinate ρ invariate. In più, per quanto detto nel paragrafo precedente, sono associabili con t o s per dare una catena infinita, solo se la loro applicazione non produce una rotazione r attorno all'asse della catena, diversa da $2\pi n$, con n intero, perché alternativamente porterebbero alla duplicazione della catena in catene coassiali.

Senza perdita di generalità, e con una adatta scelta dell'origine, data una unità strutturale di coordinate ρ_i, φ_i, z_i , le seguenti coordinate corrispondono a:

a) $\rho_i, -\varphi_i, z_i + Z$ unità strutturale enantiomorfa isoclina;

b) $\rho_i, \varphi_i + \Phi, -z_i$ unità strutturale enantiomorfa anticlina;

c) $\rho_i, -\varphi_i, -z_i$ unità strutturale isomorfa anticlina.

La necessità di non produrre una rotazione r , intorno all'asse della catena, quando associati con t o s , impone vincoli assai restrittivi ai possibili valori di Z e Φ (in a) e b)) e quindi ai possibili operatori cercati.

a) Se si introduce un operatore di simmetria \mathbf{x} che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, z_i + Z$ (cioè una unità strutturale nella corrispondente enantiomorfa isoclina), questo trasforma anche $\rho_i, -\varphi_i, z_i + Z$ in $\rho_i, \varphi_i, z_i + 2Z$, cioè trasforma la unità strutturale di partenza nella corrispondente isomorfa isoclina traslata di $2Z$.

Pertanto, deve essere $2Z = nc$, dove c è il periodo di identità lungo la catena e n un intero qualunque.

Per n pari, l'operatore \mathbf{x} si identifica con un piano di simmetria (ρ, σ, z) che indicheremo con \mathbf{d} , che trasforma ogni ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, z_i$. \mathbf{d} è compatibile solo con unità strutturali pianosimmetriche olomorfe ed incompatibile con \mathbf{s} (M/N) se $M \neq 1$, $M \neq 2$.

Infatti,

\mathbf{s} (M/N) trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + 2\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$;

\mathbf{d} trasforma $\rho_i, \varphi_i, z_i + 2\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$ in $\rho_i, -\varphi_i - 2\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$;

\mathbf{s}^{-1} trasforma $\rho_i, -\varphi_i - 2\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$ in $\rho_i, -\varphi_i - 4\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$;

\mathbf{d} trasforma $\rho_i, -\varphi_i - 4\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$ in $\rho_i, \varphi_i + 4\pi \frac{N}{M}, z_i + c \frac{1}{M}$.

Il seguito di operazioni descritto corrisponde a una rotazione \mathbf{r} attorno alla catena di $4\pi \frac{N}{M}$, che consideriamo vietata a meno che $4\pi \frac{N}{M} = 2\pi m$ con m intero; cioè a meno che $\frac{N}{M} = 1$ oppure $\frac{N}{M} = \frac{1}{2}$.

Per n dispari, l'operatore \mathbf{x} si identifica con un piano di simmetria con traslazione $1/2 c$ che trasforma ogni ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, \frac{1}{2} c + z_i$. Tale operatore sarà da noi indicato con \mathbf{c} , ed è compatibile con \mathbf{s} (M/N) solo se $\frac{M}{N} = 1$ oppure $\frac{M}{N} = 2$.

L'applicazione successiva infatti di $\mathbf{s}, \mathbf{c}, \mathbf{s}^{-1}, \mathbf{c}$ al punto di coordinate ρ_i, φ_i, z_i corrisponde per un generico \mathbf{s} (M/N) a una rotazione di tale punto attorno all'asse della catena di $4\pi \frac{N}{M}$.

b) Se si introduce un operatore di simmetria \mathbf{y} che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + \Phi, -z_i$ (cioè una unità strutturale nella corrispondente enantiomorfa anticlina), la successione di operazioni $\mathbf{y}, \mathbf{s}, \mathbf{y}, \mathbf{s}$, trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + 2\Phi + 4\pi \frac{N}{M}, z_i$. Inoltre, la successione di operazioni \mathbf{y}, \mathbf{s} trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + 2\Phi, z_i$. Sotto la condizione che l'operatore cercato combinato con \mathbf{s} , non generi \mathbf{r} , deve essere $2\Phi = 2\pi n$; $4\pi \frac{N}{M} = 2\pi m$ con n e m interi.

L'operazione \mathbf{y} è possibile solo se $\Phi = \pi$ o $\Phi = 0$, e in più se $\frac{N}{M} = 1$ oppure $\frac{1}{2}$.

Se $\Phi = \pi$, l'operatore cercato è un centro di simmetria (o, φ, o) , (che indicheremo con **i**) che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + \pi, -z_i$ ed è compatibile solo con **s** (1/1) = **t** oppure con **s** (2/1); e se $\Phi = o$, l'operatore cercato è un piano di simmetria (ρ, φ, o) , (che indicheremo con **m**) che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i, -z_i$, ed è pure compatibile solo con **t** o **s** (2/1).

c) L'operatore di simmetria che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, -z_i$ (cioè una unità strutturale nella corrispondente isomorfa anticlina) è un asse binario (ρ, o, o) , che indichiamo con **2**. Esso è compatibile con qualunque **s**, perché qualunque seguito di operazione **2** e **s** su ρ_i, φ_i, z_i , opera in modo simmetrico su φ e z e quando porta a un punto di coordinate ρ_i, z_i quel punto ha anche necessariamente coordinata φ_i .

I GRUPPI DI RIPETIZIONE A CATENA.

Da quanto visto al paragrafo precedente, operatori che consentono la ripetizione di unità strutturali equivalenti lungo l'asse di una catena sono:

1) **s** (M/N) che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + 2\pi \frac{N}{M}, z_i + \frac{1}{M}c$
(unità isomorfa isoclina)

$$\mathbf{s} (1/1) = \mathbf{t}.$$

2) **2** che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, -z_i$
(unità isomorfa anticlina)

2 è compatibile con qualunque **s**.

3) **i** che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i + \pi, -z_i$

m che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, \varphi_i, -z_i$
(unità enantiomorfe anticline)

i e **m** sono compatibili solo con **s** (2/1) e **t**.

4) **d** che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, z_i$

c che trasforma ρ_i, φ_i, z_i in $\rho_i, -\varphi_i, z_i + \frac{1}{2}c$
(unità enantiomorfe isocline)

d e **c** sono compatibili solo con **s** (2/1) e **t**.

D'altra parte, una catena infinita, formata da elementi strutturali equivalenti rispetto a un asse, ha due coordinate periodiche, φ e z , con periodi rispettivamente 2π e c .

È interessante a questo punto osservare che c'è una corrispondenza diretta tra gli operatori di simmetria trovati, e quelli dei gruppi piani con coordinate x e y periodiche e assi a e b non equivalenti tra loro:

Gruppo piano		Gruppo di catena infinita	
2	$x, y \rightarrow -x, -y$	2	$\varphi, z \rightarrow -\varphi, -z$
m	$x, y \rightarrow -x, y$	d	$\varphi, z \rightarrow -\varphi, -z$
	$x, y \rightarrow x, -y$	m	$\varphi, z \rightarrow \varphi, -z$
g	$x, y \rightarrow -x, \frac{1}{2}b + y$	c	$\varphi, z \rightarrow -\varphi, z + \frac{1}{2}c$
	$x, y \rightarrow \frac{1}{2}a + x, -y$	i	$\varphi, z \rightarrow \varphi + \pi, -z$

A ogni gruppo piano che contenga solo **2**, **m** e **g**, devono corrispondere quindi uno o due gruppi di ripetizione della catena infinita, (dato che φ e π non sono intercambiabili), e dalla corrispondenza sarà possibile stabilire univocamente tutti i gruppi di ripetizione della catena infinita possibili. Tale corrispondenza è mostrata qui di seguito.

A ogni gruppo di ripetizione trovato della catena infinita, abbiamo poi associato un tipico esempio di polimero, quando c'era, la cui simmetria di catena corrispondesse a tale gruppo.

Gruppo piano	Gruppo di catena infinita
ϕ 1	$s(M/N)$ 1 (t 1)
ϕ 2	$s(M/N)$ 2 (t 2)
ϕ 1 m	t m
ϕ m 1	t d
ϕ 1 g	t c
ϕ g 1	t i
c 1 m	s(2/1) m
c m 1	s(2/1) d
ϕ m m	t d m
ϕ m g	t i d
ϕ g m	t c m
ϕ g g	t i c
c m m	s(2/1) d m

Per la simbologia usata per i gruppi di catena infinita, la prima lettera distingue il modo di ripetizione delle unità isomorfe isocline; le altre, gli elementi di simmetria che consentono la ripetizione lungo la stessa catena di unità non isomorfe isocline. La successione più generale di unità isomorfe isocline è $s(M/N) 1$; la successione più generale di unità isomorfe anticline è $s(M/N) 2$; le successioni più generali di unità enantiomorfe anticline sono tm e ti ; la successione più generale di unità enantiomorfe isocline è tc . I gruppi di ripetizione di catena infinita sono 13; 10 sono rappresentati in strutture note di catene polimeriche allo stato cristallino. Non sempre la unità strutturale corrisponde alla unità monomerica, però mai la unità strutturale rappresenta un numero di atomi più grande della unità monomerica. Per esempio la conformazione della catena del poli-isobutilene è tale che non solo ciascun gruppo CH_2 è equivalente a ciascun gruppo CH_2 lungo la catena, ma sono anche equivalenti tra loro i due gruppi CH_3 attaccati allo stesso atomo di carbonio.

Nel polipropilene sindiotattico la unità strutturale indipendente è descritta da due atomi di carbonio (CH_2) con molteplicità $1/2$ (perché giacenti su assi binari) da un atomo di carbonio (CH) con molteplicità 1, e da un atomo di carbonio (CH_3) con molteplicità 1.

La unità strutturale indipendente in questo caso non coincide con la unità monomerica ($-CH_2-CHCH_3-$) ma rappresenta lo stesso numero di atomi.

Nel polibutadiene 1,4 cis e 1,4 trans è sufficiente per descrivere la conformazione della catena, assegnare le coordinate a un solo gruppo CH_2 e a un solo gruppo CH : anche in questo caso la unità strutturale indipendente non coincide con la unità monomerica ($CH_2-CH=CH-CH_2$); a differenza del polipropilene sindiotattico però, la unità strutturale rappresenta solo una metà degli atomi di una unità monomerica, e ne è quindi più semplice.

Il gruppo di catena lineare infinita $s(M/N) 1$ è di gran lunga il più comune: insieme con il gruppo $s(M/N) 2$, esso era già stato indicato da Vand e coll. (con simbologia alquanto diversa) in una discussione sulle possibili successioni regolari di unità strutturali isomorfe in un polimero (3).

Tutti i polimeri isotattici (come pure quasi tutti i polimeri cristallini naturali) corrispondono a $s(M/N) 1$ per esempio polipropilene $s(3/1) 1$ [4]; poliacetaldeide $s(4/1) 1$ [5]; poli-4-metilpentene $s(7/2) 1$ [6]; poli-m. metil-stirola $s(11/3) 1$ [7]; poliisopropilene $s(17/5) 1$ [8].

A $s(M/N) 2$ corrispondono il polipropilene sindiotattico [9]: $s(2/1) 2$ e il poliisobutilene: $s(8/3) 2$ [10].

A tm corrisponde il nylon 77 [11]; a tc il poliisoprene 1,4 cis [12]; a ti il polibutadiene 1,4 trans [13] e il terilene [14]; a $s(2/1) d$ il nylon 6 (catena planare) [15]; a tid il nylon 66 (catena planare) [16]; a $tc m$ il polibutadiene 1,2 sindiotattico [17]; a tic il polibutadiene 1,4 cis [18]; a $s(2/1) d m$ il polietilene [19], la cui catena contiene tutti gli elementi di simmetria precedentemente descritti (olosimmetrica).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 39, 29 (1959).
- [2] G. NATTA, P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl., 15, 9 (1960).
- [3] A. KLUG, F. H. C. CRICK, H. W. WYCKOFF, « Acta Cryst. », 11, 199 (1958).
- [4] G. NATTA, P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl., 15, 40 (1960).
- [5] G. NATTA, G. MAZZANTI, P. CORRADINI, P. CHINI, I. W. BASSI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (8) 28, 8 (1960).
- [6] P. CORRADINI, I. PASQUON, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (8), 19, 453 (1955).
- [7] P. CORRADINI, P. GANIS, « J. Polymer Sci. », 43, 311 (1960).
- [8] P. CORRADINI, I. W. BASSI, Dati non pubblicati.
- [9] G. NATTA, I. PASQUON, P. CORRADINI, M. PERALDO, M. PEGORARO, A. ZAMBELL, « Rend. Acc. Naz. Lincei », in corso di stampa.
- [10] A. M. LIQUORI, « Acta Cryst. », 8, 345 (1955).
- [11] Y. KINOSHITA, « Makromol. Chemie », 23, 21 (1959).
- [12] S. C. NYBURG, « Acta Cryst. », 7, 385 (1954).
- [13] G. NATTA, P. CORRADINI, L. PORRI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », (8), 20, 728 (1956).
- [14] R. DÉ P. DAUBENY, C. W. BUNN e C. J. BROWN, « Proc. Roy. Soc. », A 226, 531 (1954), vedi inoltre H. A. STUART, *Die Physik der Hochpolymeren*, vol. III, p. 172, Springer Verlag, Berlino 1955.
- [15] C. W. BUNN, E. V. GARNER, « Proc. Roy. Soc., London », A 189, 39 (1947).
- [16] D. R. HOLMES, C. W. BUNN, D. J. SMITH, « J. Polymer Sci. », 17, 159 (1955).
- [17] G. NATTA, P. CORRADINI, « J. Polymer Sci. », 20, 251 (1956).
- [18] G. NATTA, P. CORRADINI, « Nuovo Cimento », Suppl., 15, 111 (1960).
- [19] C. W. BUNN, « Trans. Far. Soc. », 35, 482 (1939).

Chimica organica. — *Ossidazione di indoli 2-sostituiti con tetrossido d'osmio* (*). Nota di FRANCO PIOZZI e MIRELLA CECERE, presentata (**) dal Socio A. QUILICO.

Nel quadro delle ricerche su gli indoli e sui loro derivati, da tempo condotte in questo Istituto, si è voluta sperimentare l'azione del tetrossido di osmio sull'anello indolico, che non risultava essere stata precedentemente presa in considerazione da altri ricercatori. Questa ricerca aveva anche lo scopo di studiare un nuovo metodo di degradazione dell'*echinulina* e dei suoi derivati, per ricavarne informazioni a conferma della struttura recentemente assegnata a questa sostanza ⁽¹⁾.

Le ossidazioni con tetrossido d'osmio sono state dapprima effettuate sul 2-terz. butil-indolo, sul 2-terz. butil-5-metil-indolo e sul 2-fenil-indolo, seguendo le modalità classiche ampiamente descritte per altri prodotti ⁽²⁾ e riportate nella parte sperimentale.

Dal 2-terz. butil-indolo si è ottenuta con buona resa una sostanza cristallina bianca avente p. f. 222°; dal 2-terz. butil-5-metil-indolo si è avuta una sostanza avente p. f. 260°-261°, ma con rese molto peggiori; infine dal 2-fenil-indolo si sono isolate piccolissime quantità di una sostanza avente p. f. 216°.

Le tre sostanze presentavano spettri UV assolutamente simili. Anche gli spettri IR mostravano che le tre sostanze erano omologhe, e fornivano indizi sui gruppi funzionali presenti: le bande a 3280-3100 cm⁻¹ (—NH—) e 1715-1700 cm⁻¹ (—CO—) e l'assenza di bande nella zona 1570-1520 cm⁻¹ rendevano verosimile la presenza di un anello γ -lattamico, mentre la banda 3450-3390 cm⁻¹ indicava la presenza di un ossidrile.

L'analisi elementare accertava per la sostanza a p. f. 222° proveniente dal 2-terz. butil-indolo la formula C₁₂H₁₅O₂N e permetteva di attribuire alle altre due sostanze le formule C₁₃H₁₇O₂N e C₁₄H₁₁O₂N rispettivamente.

L'esame di questi risultati, unito alla circostanza che il prodotto ottenuto dal 2-fenil-indolo presentava un punto di fusione estremamente vicino a quello descritto in letteratura per il 3-fenil-diossindolo ⁽³⁾, ci ha indotto ad avanzare l'ipotesi che le tre sostanze da noi ottenute fossero rispettiva-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano.

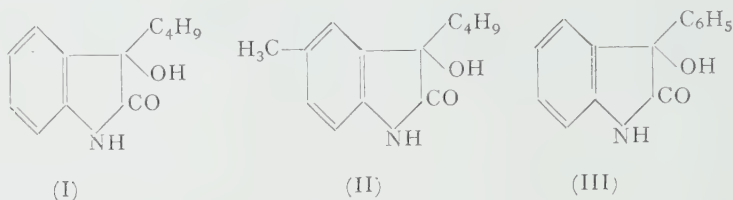
(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) C. CARDANI, G. CASNATI, F. PIOZZI, e A. QUILICO, «Tetrahedron Letters», **16**, 1 (1959).

(2) Confronta ad esempio K. BIEMANN e coll., «J. Am. Chem. Soc.», **79**, 5562 (1957).

(3) M. KOHN, «Monatsch.», **31**, 747 (1910).

mente 3-terz. butil-diossindolo (I), 3-terz. butil-5-metil-diossindolo (II) e 3-fenil-diossindolo (III):



Una prima netta conferma ci è stata data dall'esame degli spettri UV-IR del 3-metil-diossindolo preparato per sintesi⁽⁴⁾; questi si sono rivelati del tutto analoghi a quelli dei prodotti da noi ottenuti. Infine la conferma definitiva è venuta dalla sintesi delle tre sostanze mediante reazione tra isatina e cloruro di terz. butil-magnesio, 5-metil-isatina e cloruro di terz. butil-magnesio, isatina e bromuro di fenilmagnesio: i prodotti sintetici sono risultati del tutto identici a quelli ottenuti a partire dagli indoli, sia spettroscopicamente che al punto di fusione in miscela.

Nella fig. 1 sono riportati gli spettri IR delle tre sostanze confrontati con quello del 3-metil-diossindolo; nella fig. 2 è riportato lo spettro UV del 3-terz. butil-5-metil-diossindolo mentre nella tabella seguente sono raccolti i valori degli assorbimenti caratteristici per le quattro sostanze da noi esaminate.

TABELLA.

	max		min		max		min	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
3-terz. butil-diossindolo	290	3,15	279	3,09	250	3,86	229	3,5
3-terz. butil-5-metil-diossindolo	297	3,18	283	3,08	253	3,88	229	3,5
3-fenil-diossindolo	92	3,19	280	3,12	253	3,82	238	3,0
3-metil-diossindolo	287	3,13	278	3,09	253	3,82	226	3,5

(4) Secondo M. KOHN e A. OSTERSETZER, «Monatsch.», 32, 905 (1911).

Nota. - Durante la correzione delle bozze siamo venuti a conoscenza di una breve comunicazione di M. A. Colle e S. David durante la seduta del 18 febbraio 1960 della sezione di Nancy della Société Chimique de France, riportata su «Bull. Soc. chim.», 1960, 420. Gli Autori hanno identificato con il 3-terz. butil-diossindolo la sostanza bianca $C_{12}H_{15}O_2N$ ottenuta da S. David e J. Monnier (vedi «Bull. Soc. chim.», 1959, 1333) per ossidazione del 2-terz. butil-indolo con acido perbenzoico, la cui struttura non era stata allora chiarita. Le caratteristiche della sostanza da noi ottenuta mediante OsO_4 coincidono abbastanza bene con quelle della sostanza ottenuta dagli Autori francesi mediante $C_6H_5-COO-OH$.

Infatti David e Monnier danno per la loro sostanza p. f. $216^\circ-218^\circ$ oppure $225^\circ-227^\circ$ con assorbimento UV a $249 m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,75) e a $288 m\mu$ ($\log \epsilon$ 3,10).

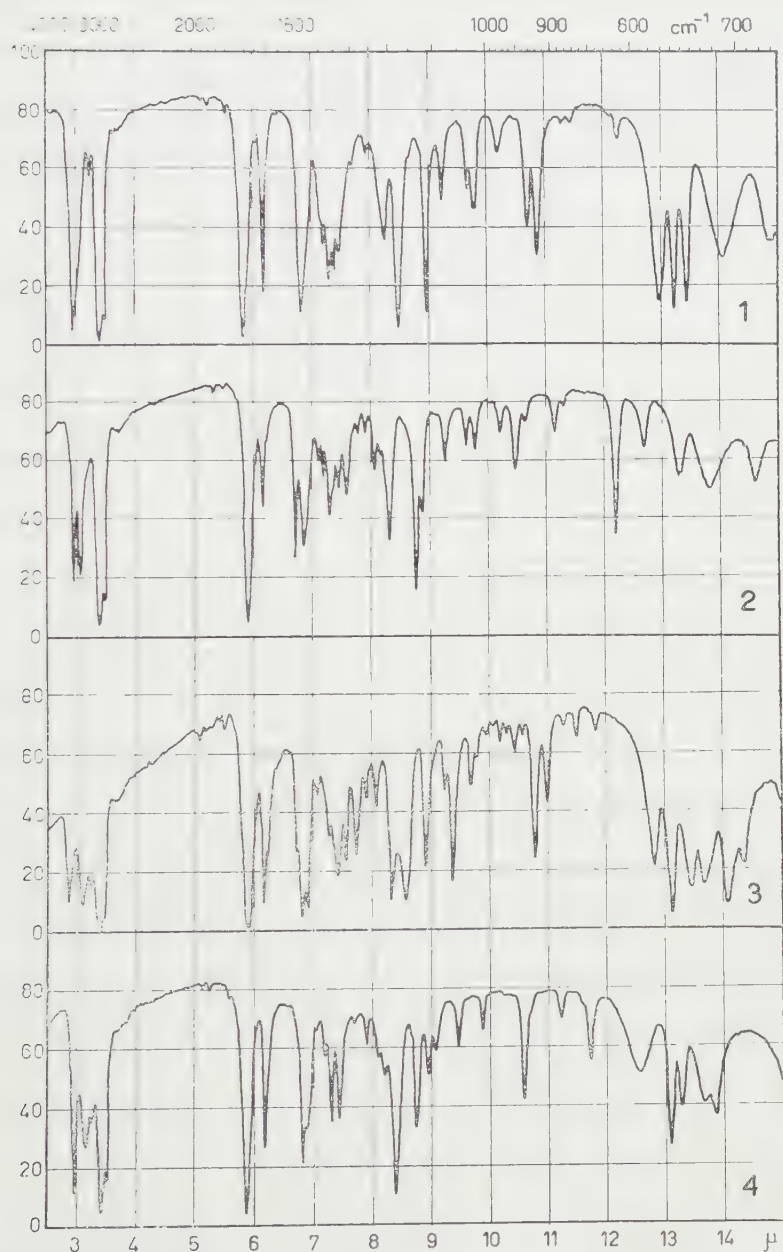


Fig. 1. — Spettri IR in olio di paraffina:

- 1 3-terz. butil-diossindolo;
- 2 3-terz. butil-5-metil-diossindolo;
- 3 3-fenil-diossindolo;
- 4 3-metil-diossindolo.

Per quanto riguarda il modo di formazione di questi diossindoli 3-sostituiti per azione del tetrossido d'osmio su i relativi indoli 2-sostituiti, è verosimile ritenere che il passaggio del sostituito dalla posizione 2 alla posi-

zione 3, espresso dalla reazione seguente



rientri nel tipo della nota trasposizione di Plancher.

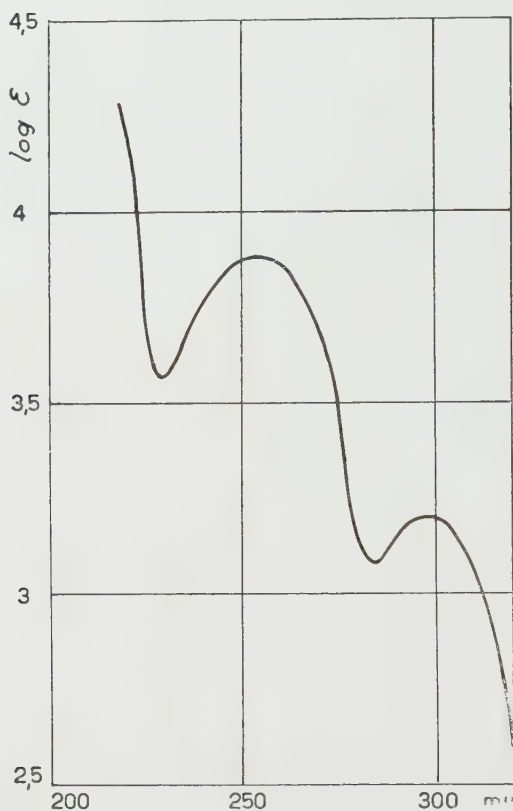
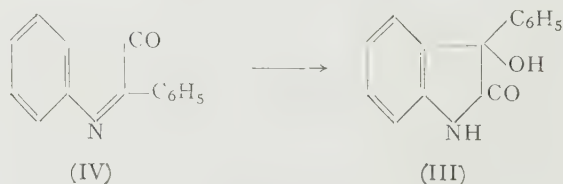


Fig. 2. - Spettro UV del 3-terz. butil-5-metil-dirossindolo in soluzione etilalcolica.

È da notare che nel caso specifico del 2-fenil-indolo una trasposizione analogica era già stata osservata da Kalb e Bayer ⁽⁵⁾, i quali per trattamento con alcali del 2-fenil-indolone (IV) ottenevano appunto il 3-fenil-dirossindolo (III).



(5) L. KALB e J. BAYER, « Ber. », 45, 2150 (1912).

La reazione di ossidazione con tetrossido di osmio è stata da noi sperimentata oltre che sui tre indoli sopracitati, anche sul *2-metil-indolo*, sull'*indolo* e su alcuni derivati dell'echinulina: in questi casi però la reazione non ha dato il risultato sperato, in quanto si sono ottenute soltanto masse peciose nere, intrattabili anche mediante procedimenti cromatografici.

PARTE SPERIMENTALE.

1. - *Ossidazione con tetrossido d'osmio del 2-terz. butil-indolo.*

In una beuta da 100 cm³ si sciolgono 0,17 g di 2-terz. butil-indolo in 20 cm³ di etere anidro: si aggiungono 1 cm³ di piridina anidra e una soluzione di 0,25 g di tetrossido d'osmio in 20 cm³ di etere anidro; si lascia la beuta ben tappata in riposo a temperatura ambiente e al buio per cinque giorni. Sul fondo della beuta si formano abbondanti cristalli bruno-violacei che vengono isolati per decantazione e lavati con poche gocce di etere.

I cristalli vengono uniti a 5 cm³ di alcool etilico, 5 cm³ di benzene, 5 cm³ di acqua, 2 g di mannite e 2 g di idrato potassico⁽²⁾ e scaldati per cinque ore a bagnomaria e per un'ora all'ebollizione a fiamma diretta; dopo raffreddamento si neutralizza esattamente con acido cloridrico diluito e si estrae con etere; lo strato eterico viene lavato con poca acqua, seccato ed evaporato fino a totale allontanamento dei solventi organici. Si ha un residuo solido bianco che si lava con poco esano e si cristallizza da benzene: si ottengono circa 35 mg di un ammasso di aghi bianchi sottili riuniti a feltro, aventi p. f. 222°, senza depressione alla prova di fusione in miscela con 3-terz. butil-dirossindolo sintetico (preparato come detto più avanti) avente lo stesso punto di fusione. Analisi:

	trov. %	C	70,72	H	7,23	N	6,90
per C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N	calc.	C	70,22	H	7,37	N	6,83

Operando l'identico trattamento con mannite sul residuo dell'evaporazione dell'etere in cui si era eseguita l'ossidazione con tetrossido d'osmio, si ottengono altri 35 mg di 3-terz. butil-dirossindolo cristallino avente p. f. 222°.

Gli spettri UV e IR dei due prodotti, naturali e sintetico, sono perfettamente identici.

2. - *Ossidazione con tetrossido d'osmio del 2-terz. butil-5-metil-indolo.*

In una beuta da 100 cm³ si sciolgono 0,37 g di 2-terz. butil-5-metil-indolo in 30 cm³ di etere anidro: si aggiungono 2 cm³ di piridina anidra e una soluzione di 0,5 g di tetrossido d'osmio in 30 cm³ di etere anidro; si tappa accuratamente e si lascia in riposo per cinque giorni al buio. Sul fondo si depositano cristalli bruni che si separano per decantazione dalla soluzione e si lavano con poche gocce di etere.

I cristalli bruni vengono mescolati a 6,5 cm³ di alcool etilico, 6,5 cm³ di benzene, 6,5 cm³ di acqua, 2,5 g di mannite e 2,5 g di idrato potassico:

di scaldare per cinque ore a bagnomaria e per un'ora a fiamma diretta; si neutralizza esattamente con acido cloridrico diluito e si estrae con etere. L'estratto eterico viene lavato con poca acqua, seccato e svaporato: si ha un residuo che purificato per sublimazione nel vuoto e cristallizzazione da alcool etilico acquoso al 50 %, si presenta in cristallini prismatici bianchi aventi p. f. 260°-261°. Il peso di sostanza pura ammonta a circa 10 mg. Analisi:

	trov %	N 6,37
per $C_{13}H_{11}O_2N$	calc.	N 6,39

La sostanza non mostra depressione alla prova di fusione in miscela con 3-terz. butil-5-metil-dirossindolo preparato per sintesi come detto più avanti e avente p. f. 263°-264°; anche gli spettri UV delle due sostanze sono identici.

Dalla soluzione eterica-piridinica in cui si è eseguita l'ossidazione si ottiene per evaporazione un residuo bruno che, trattato allo stesso modo dei cristalli, fornisce altri 30 mg di 3-terz. butil-5-metil-dirossindolo avente p. f. 259-260°. Gli spettri UV e IR dei due prodotti, naturale e sintetico, sono identici.

3. - Ossidazione con tetrossido d'osmio del 2-fenil-indolo.

In una beuta da 100 cm³ si fanno reagire 0,38 g di 2-fenil-indolo, 2 cm³ di piridina anidra e 0,5 g di tetrossido d'osmio in complessivi 60 cm³ di etere anidro. Dopo cinque giorni di riposo al buio, si decanta la soluzione da uno strato solido microcristallino di color bruno chiaro.

Dalla soluzione eterica-piridinica per evaporazione si ottengono soltanto 80 mg di 2-fenil-indolo, inalterato.

Il solido microcristallino bruno viene trattato con mannite e idrato di potassio in soluzione acquoso-alcoolico-benzenica nelle stesse quantità descritte per l'ossidazione dell'omologo 2-terz. butil-5-metil-indolo. Dopo aver esattamente neutralizzato con acido cloridrico si estrae ripetutamente con etere; l'estratto eterico seccato e svaporato lascia un residuo oleoso bruno che solidifica e viene purificato mediante ripetute cristallizzazioni da alcool etilico al 50 % e sublimazioni nel vuoto (150° sotto 1 mmHg). Si ottengono alla fine 10 mg di piccoli cristalli prismatici bianchi aventi p. f. 216°, senza depressione alla prova di fusione in miscela con 3-fenil-dirossindolo sintetico avente lo stesso punto di fusione. Anche gli spettri UV delle due sostanze risultano identici.

Ripetendo l'ossidazione nelle medesime condizioni ma per un tempo di otto giorni, la resa è scesa a circa 5 mg di 3-fenil-dirossindolo; portando la durata dell'ossidazione a dodici giorni non si è più isolata quantità apprezzabile di prodotto.

4. - Sintesi del 3-terz. butil-dirossindolo.

Si opera in condizioni analoghe a quelle descritte da Kohn e Osterzetter⁽⁴⁾ per la preparazione del 3-metil-dirossindolo. Si fanno reagire 3

di magnesio con una soluzione di 11 g di cloruro di terz. butile in 30 cm³ di etere, gocciolata ad una velocità tale da mantenere una moderata ebollizione spontanea; si scalda ancora per mezzora, si mantiene sotto agitazione meccanica per due ore poi si gocciola la soluzione filtrata di cloruro di terz. butil-magnesio in una sospensione di 1,5 g di isatina in 50 cm³ di etere anidro. Si mantiene all'ebollizione sotto agitazione per quattro ore, poi si decompone con acido cloridrico diluito e si separa lo strato etereo; questo viene lavato con poca soluzione di idrato sodico al 2 % per asportare l'isatina non reagita, seccato e svaporato. Il residuo bianco viene cristallizzato da benzene e lavato con esano: cristalli aghiformi bianchissimi, aventi p. f. 221°.

5. - *Sintesi del 3-terz. butil-5-metil-diossindolo.*

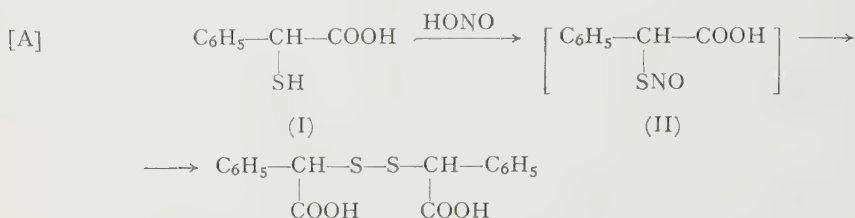
Si opera analogamente a quanto descritto per l'omologo 3-terz. butil-diossindolo, a partire da 5-metil-isatina e cloruro di terz. butil-magnesio. La sostanza purificata da benzene e lavata con esano si presenta in cristalli bianchi aventi p. f. 263°-264°.

Chimica organica. — *Un nuovo tipo di eterociclo solforato*
 Nota di TULLIO BACCHETTI e ANDREINA ALEMAGNA, presentata
 dal Socio LIVIO CAMBI.

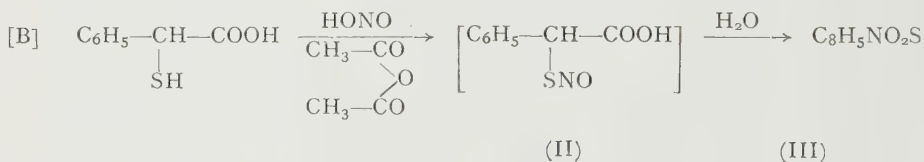
È noto che la reazione tra acido nitroso e mercaptani avviene con formazione di S-nitrosoderivati generalmente poco stabili [1] [2] e, con qualche rara eccezione, intensamente colorati in rosso [3]. In assenza d'aria questi composti si trasformano anche a temperatura ambiente, ma più rapidamente a caldo, nei corrispondenti disolfuri svolgendo NO [1] [2].

Nell'intento di ottenere in una molecola organica il concatenamento atomico S—N—O in forma stabile, si poteva pensare di bloccare i tre atomi uniti in questo ordine, in un composto al quale un certo contributo di carattere aromatico conferisse una maggior stabilità rispetto ai tionitriti già noti. Abbiamo cercato di raggiungere tale scopo adottando un procedimento usato per la sintesi dei sidnoni [4] e di composti analoghi [5].

Dopo aver constatato che l'acido feniltioglicolico (I) reagisce con acido nitroso secondo lo schema [A] previsto e nel quale l'intermedio (II), intensamente rosso, non si isola a causa della sua grande instabilità, abbiamo effe-



tuato la reazione anziché in ambiente acquoso, in anidride acetica nella speranza che l'intermedio instabile [II] potesse ciclizzare nell'ambiente stesso in cui si era formato, secondo lo schema [B]:



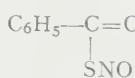
Ed in realtà siamo in tal modo riusciti a isolare, con rese varianti dal 30 al 40% del teorico, un prodotto che si presenta in aghi intensamente colorati.

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto per la Laurea in Chimica Industriale - Laboratorio di Chimica Industriale Organica dell'Università di Milano.

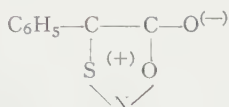
(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

in giallo, con p. f. = 131° da metanolo, molto sensibili all'azione della luce. Dall'analisi centesimale, e dal peso molecolare determinato per crioscopia in benzolo, si deduce per esso una formula bruta (III), che corrisponde, come ci si attendeva, alla formula grezza dell'intermedio (II), meno una molecola d'acqua.

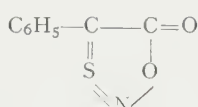
Al composto possono essere formalmente attribuite le seguenti strutture (IV), (V), (VI).



(IV)



(V)



(VI)

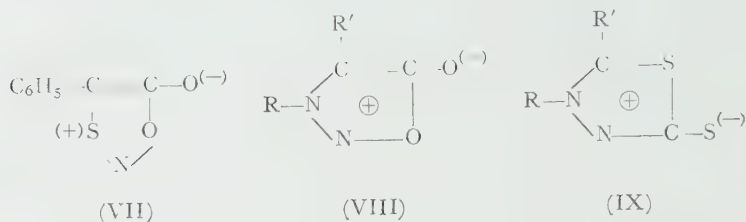
La formula (IV) è da escludere, non solo per quanto già sappiamo sulla formazione di alcuni mesoionici in genere e dei sidnoni in particolare [4], ma anche perché tale struttura sarebbe incompatibile con la stabilità del composto, che rimane inalterato a lungo se conservato al buio, riprecipita per diluizione con acqua da una soluzione in H_2SO_4 al 50% e viene isolato, nella preparazione, da una soluzione acida per acido acetico. La presenza nel composto di un gruppo $-\text{SNO}$ e di un gruppo chetenico sarebbe ovviamente incompatibile con tale comportamento.

La formula (V) deriva dall'adozione di un simbolismo introdotto da Baker e Ollis [4] per rappresentare quei composti nei quali non è possibile unire gli atomi costituenti il ciclo con tutti legami covalenti. In essa viene graficamente indicato un composto in cui l'atomo di ossigeno esociclico assume uno dei sette elettroni $2p_z$ appartenenti agli atomi che formano l'anello pentatomico dando luogo, nel ciclo stesso, ad un assetto aromatico che giustificerebbe la stabilità del composto.

La presenza di un gruppo fenilico in posizione 4, che per effetto di coniugazione aumenta le forme di risonanza dell'intero sistema, deve conseguentemente aumentarne la stabilità. Il fatto di non essere riusciti a preparare dei termini aventi l'idrogeno o gruppi alifatici al posto del fenile potrebbe esserne una conseguenza.

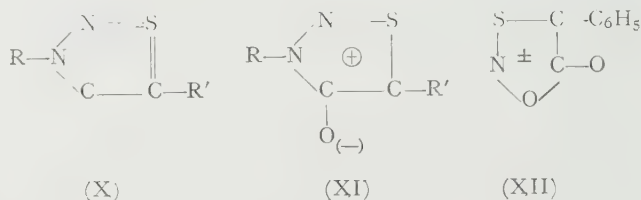
Questo risultato negativo non ci sembra attribuibile alla mancata formazione dell'eterociclo per la ragione che diremo. Abbiamo riconosciuto infatti, tra i prodotti che accompagnano la formazione del composto (III): zolfo, benzonitrile e CO_2 . Gli stessi prodotti si formano durante la decomposizione dell'eterociclico lasciato a sé o sottoposto a riscaldamento. L'acido $\alpha-\alpha'$ -dimercaptosuccinico, ma in modo più evidente l' $\alpha-\alpha'$ -mercaptovalerianico, per azione di acido nitroso in anidride acetica, con o senza piridina, hanno dato luogo a formazione di zolfo elementare e di nitrile valerianico. Questi dati fanno supporre che la reazione proceda secondo le previsioni anche a partire da α -mercaptoacidi alifatici, dando luogo però a composti instabili che rapidamente si decompongono.

Delle possibili strutture ioniche, complessivamente rappresentate dalla (V) la (VII) ci sembra quella che dovrebbe apportare il contributo maggiore.



Un tale assetto elettronico giustificerebbe un elevato momento dipolare. Abbiamo determinato sperimentalmente questa caratteristica e trovato un valore approssimato di 4,5 D. Esso ci dice che effettivamente nella molecola esistono contributi sensibili di forme polari, ma non essendo stato calcolato un valore teorico, la questione non può essere posta su basi quantitative. D'altra parte possiamo notare che questo valore è più basso di quelli noti per composti a struttura ionica del tipo sidnoni (VIII) e notevolmente più basso di quelli attribuiti ai cosiddetti « endotiodiidrotiodiazoli » (IX) [4], ma che è pure inferiore a quello trovato per l'1-5-difeniltetrazolo [6], nel quale non esistono cariche localizzate su eteroatomi esociclici. È stato anche già detto [6] che il valore del momento dipolare non può caratterizzare una struttura mesoionica essendosi riscontrato che nella serie dei tetrazoli, termini a struttura mesoionica presentano valori del momento dipolare inferiori a quelli di tetrazoli a struttura covalente.

Ma per il composto (III) può ancora essere invocata la struttura (VI) nella quale si ammette per l'atomo di zolfo l'ibridizzazione dsp^2 . Tale stato di ibridizzazione, già ammesso in altri casi [7] [8] [9], è stato riproposto da Duffin e Kendall [5] nel formulare alcuni prodotti (X) simili a quello da noi preparato e dal quale differiscono per avere un gruppo N—R al posto dell'endosigeno endociclico.



Gli argomenti portati a sostegno di questa ipotesi sono stati successivamente criticati da Baker e Ollis [4], che propendono invece per la formula ionica (XI). Poiché i dati sperimentali non sono ancora sufficienti a stabilire quale delle due formulazioni rappresenta nel modo più corretto la vera struttura dei composti, ci sembra logico ammettere contributi, sia pure diversi, di tutte e due le forme (X) e (XI) e cercare un simbolismo adatto a rappresentarle insieme.

Seguendo questo concetto e data l'analogia con i composti di tipo (X), (XI), proponiamo per il composto (III) la formula (XII)⁽¹⁾ che tiene conto del valore del momento dipolare.

Essa rappresenta tutte le forme ioniche, comprese quelle senza localizzazione di carica sull'ossigeno esociclico, e, quando i valori dei segni + e — tendono ad annullarsi, rappresenta anche la forma (VI) l'unica, che prevede tutti legami covalenti.

L'osotiazolone (XII) è intensamente colorato in giallo come le tiazoline (X) e (XI). Differisce però da queste perché anche le soluzioni acquose o in solventi polari sono colorate, come pure le soluzioni solforiche. Se si esamina lo spettro di assorbimento nel visibile, si nota peraltro uno spostamento del massimo di assorbimento intorno ai 4000 Å nello stesso senso di quello riscontrato da Duffin e Kendall [5] nel passare da soluzioni in solvente polare a quelle in solvente non polare. Nel nostro caso abbiamo ottenuto $\lambda_{\max} = 4050$ e 2550 in metanolo; $\lambda_{\max} = 4200$ e 2550 in cicloesano.

Analogamente alla (X) il composto mostra una maggiore stabilità agli acidi che alle basi.

La riduzione del (XII) in soluzione etanolica con zinco e HCl ha fornito acido fenilacetico H_2S e NH_4Cl .

Ulteriori esperienze su questa sostanza sono in corso.

PARTE SPERIMENTALE.

4-fenil-1-3-2-osotiazol-5-one (XII).

Alla soluzione di 5 g di acido feniltioglicolico in 25 cm³ di anidride acetica raffreddata con miscela frigorifera, vengono aggiunti a porzioni 2,1 g di $NaNO_2$ cristalli. L'aggiunta si regola in modo da permettere la completa soluzione della porzione precedente e curando che non si svolgano vapori nitrosi. La temperatura viene mantenuta intorno a $-5^\circ-0^\circ$. La soluzione, intensamente rossa dopo la prima aggiunta di nitrito, tende a passare al giallo col procedere della reazione. Al termine si lascia a bassa temperatura per alcune ore, quindi si diluisce con acqua e ghiaccio e si aggiunge qualche goccia di acido solforico. Ben presto si separa un solido giallo e quantità molto variabili di una massa oleosa costituita in parte da zolfo, benzonitrile ed altro prodotto tenuto in soluzione.

Il solido giallo viene filtrato, lavato con acqua e cristallizzato da metanolo.

P. f. = 131° . Resa 30-40 % del teorico.

All'analisi:

	trov. %:	C = 53,44;	H = 2,79;	N = 7,84;	S = 17,6
per $C_8H_5NO_2S$	calc. :	53,64;	2,81;	7,82;	17,9

(1) Il simbolo \pm posto all'interno di un ciclo è stato già proposto per rappresentare molecole polari. Per una discussione sull'argomento vedi la Nota [4].

Per crioscopia in benzolo:

$$\begin{aligned}\text{peso molecolare trovato} &= 167 \\ \text{calcolato} &= 179.\end{aligned}$$

La stessa reazione è stata effettuata anche in presenza di piridina (cm^3), ma senza esito. Il composto è solubile in etere e benzolo, molto poco solubile in acqua, poco solubile in metanolo, etanolo e cicloesano. Si scioglie in H_2SO_4 al 50% e riprecipita per diluizione; quello concentrato lo decompone.

L'idrato sodico al 30% lo decolora rapidamente, ma acidificando la soluzione non precipita e non riappare il colore giallo. Gli alcali diluiti operano nello stesso modo, ma più lentamente.

Determinazione del momento dipolare.

È stato calcolato mediante la formula approssimata di Cohen Henneque [10]. Le costanti dielettriche sono state determinate con l'apparecchio «Dipolmeter DM 01» con cella DFL 2 della «Wissenschaftlich Technisch Werkstätten» di Weilheim-Oberbayern. Indici di rifrazione con apparecchi di Pulfrich. Tutte le determinazioni sono state effettuate a $31,5^\circ$. Valore trovato: 4,5 D.

La decomposizione termica avviene alla temperatura di fusione, molto energeticamente. Tra i prodotti formati sono stati riconosciuti: lo zolfo, benzonitrile, la CO_2 oltre a vapori nitrosi.

La riduzione è stata effettuata su 1 g di sostanza in 15 cm^3 di etanolo e 10 cm^3 di H_2O con 5 g di Zn granulare e graduale aggiunta di 6 cm^3 di HCl conc., al buio e al freddo. Dopo la scomparsa dell'intenso colore giallo si riscalda la massa per alcune ore notando l'evidente svolgimento di H_2 .

Al termine la massa è stata raffreddata, filtrata e la soluzione evaporata ha dato un residuo nel quale è stata riconosciuta la presenza di ione ammonico. Lo stesso residuo alcalinizzato, estratto con etere, allontanato lo strato eterico ed acidificato ha fornito acido fenilacetico con una resa pari al 78% di calcolo.

Reazione tra acido feniltioglicolico ed acido nitroso.

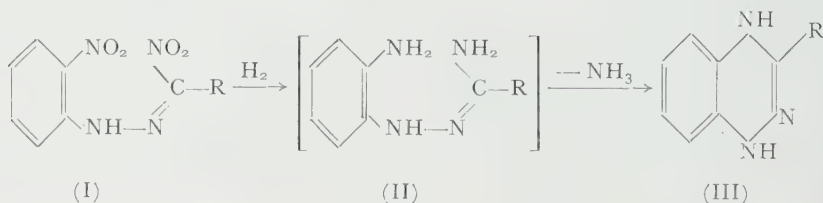
In un pallone dal quale è stata spostata l'aria con azoto si introduce una soluzione acquosa di feniltioglicolato sodico e nitritosodico. Si fa quindi gocciolare, raffreddando, HCl diluito in quantità tale da spostare completamente il sodio dai due sali. La soluzione che si colora intensamente di rosso viene mantenuta in atmosfera d'azoto per alcuni giorni fino a che la colorazione non è più intensa e brillante. Si acidifica nettamente, si estrae con etere e dall'evaporazione del solvente residua l'acido difenilditioglicolico con p. f. = 218°C come da letteratura [11].

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. RHEINBOLDT, « Ber. », 59, 1311 (1926).
- [2] H. LECHER e W. SIEFKEN, *ibid.*, 1314.
- [3] HOUBEN-WEYL, *Methoden der organische Chemie*, IV Ed. Analyt. Methoden, p. 579.
- [4] W. BAKER e W. D. OLLIS, « Quart. Rev. », 11, 15 (1957).
- [5] G. F. DUFFIN e J. D. KENDALL, « J. Chem. Soc. », 3189 (1956).
- [6] M. H. KAUFMAN, F. H. ERNSBERGER, W. S. MCEVANS, « J. Am. Chem. Soc. », 78, 4198 (1956).
- [7] SCHOMAKER e PAULING, « J. Am. Chem. Soc. », 61, 1769 (1939).
- [8] LONGUET-HIGGINS, « Trans. Faraday Soc. », 45, 173 (1949).
- [9] CRAIG, MACCOL, NYHOLM, ORGEL e SUTTON, « J. Chem. Soc. », 333 (1954).
- [10] « Physica », 1, 41 (1934).
- [11] SCHÖBERL, BERNINGER e HARREN, « Ber. », 63, 1548 (1934).

Chimica organica. — *Sintesi dell'I-Aminobenzotriazolo* ^(*). Nota di ROBERTO TRAVE e GIUSEPPE BIANCHETTI, presentata ^(**) da Socio L. CAMBI.

La riduzione degli esteri o-nitroarilazoglicinici e degli o-nitroarilazoglicidici, più volte condotta in questo Istituto con mezzi sia chimici, sia catalitici, nel quadro di ricerche sull'anello triazinico, ha di regola condotto agli attesi derivati benzo-as-triazinici e nafto-as-triazinici. La riduzione stessa, studiata in particolare nel caso degli o-nitroarilazonitroalcani (I) ⁽¹⁾ si era supposto decorresse semplicemente attraverso un o-aminoarilamidrazono (II) instabile, che per perdita di NH_3 si trasforma nel relativo composto diidrotiazinico (III):



Poiché tale schema risultava in contrasto con altro, suggerito da Autori tedeschi ⁽²⁾ per $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, in base al quale l'o-aminoarilamidrazono intermedio sarebbe stabile agli acidi e autoossidabile a formazano ciclico, la cui rinnovata riduzione, seguita da trattamento con acidi, condurrebbe finalmente alla triazina, si è ritenuto opportuno riesaminare il comportamento degli o-aminoarilamidrazoni (II) tentandone l'isolamento.

Mentre nelle precedenti ricerche la riduzione (chimica o catalitica) degli o-nitroarilazoglicinati — per i quali si era supposto un meccanismo di reazione analogo a quello degli o-nitrofenilazonitroalcani — era stata condotta in condizioni di temperatura non controllate, ora, dovendosi ritenere che l'instabilità degli intermedi (II) fosse in rapporto appunto alle condizioni di temperatura, si è ritenuto opportuno studiare l'idrogenazione catalitica dell'o-nitrofenilazoglicinato d'etile (IV) su carbone palladiato, in metanolo, a $0-5^\circ\text{C}$. Anche a questa temperatura l'assorbimento di idrogeno (3 moli) procedeva rapidamente, e la soluzione ottenuta si mantiene inalterata a freddo senza separazione di cristalli, mentre per semplice riscaldamento o acidificazione

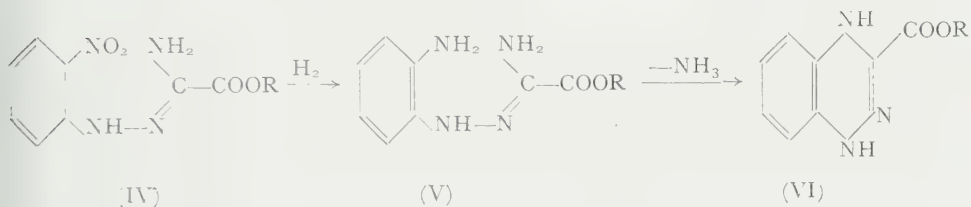
(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Chimica Industriale Organica dell'Istituto per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) R. FUSCO e G. BIANCHETTI, « Rendiconti dell'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere », 91, 936 (1957).

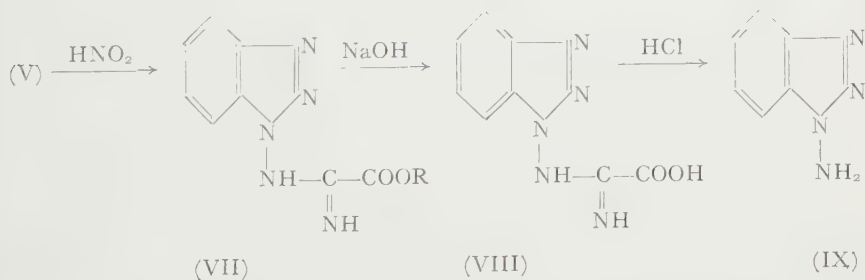
(2) D. JERCHER e W. EDLER, « Ber. », 88, 1284 (1955).

dà luogo a un precipitato giallo di estere diidrobenzotriazincarbossilico, o meglio d'una miscela di detto estere e della forma ossidata, stante la facile autoossidabilità del diidroderivato. Per diluizione con acqua a freddo, si ottengono invece cristalli incolori d'una sostanza che, purificata per ridissoluzione in metanolo freddo e riprecipitazione con H_2O , presenta all'analisi i valori corrispondenti all'amidrazone (V):

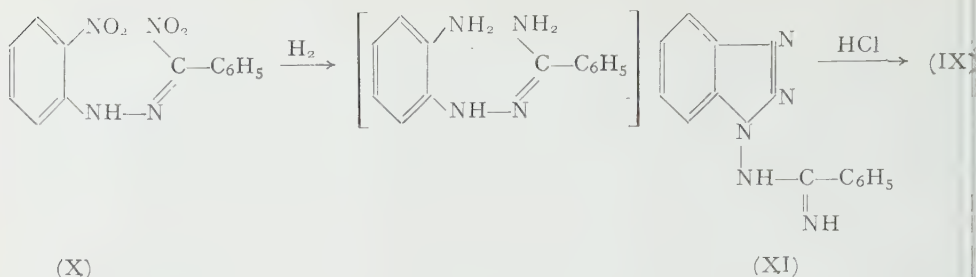


Contrariamente alle osservazioni dei citati Autori tedeschi, questa sostanza si rivela stabile all'aria per più giorni, mentre, come si è detto, le sue soluzioni sono instabili agli acidi e al calore.

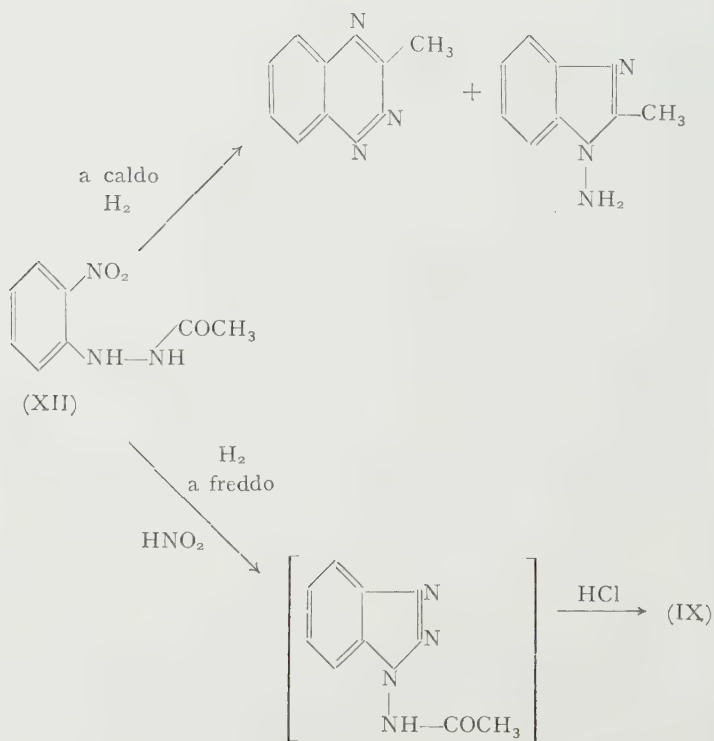
La formazione di questo intermedio nella riduzione degli o-nitrofenilazoglicinati alchilici offriva la possibilità di passare, oltre che alle suddette benzotriazine, anche a composti derivanti dal benzotriazolo: era infatti prevedibile che, per trattamento con HNO_2 , si verificasse una chiusura analoga a quella delle o-fenilendiamine. Data la instabilità agli acidi degli o-aminoarilamidrazoni, il termine (V), sul quale si è compiuto il primo tentativo in tal senso, è stato sottoposto a diazotazione inversa: si è ottenuta una sostanza incolore, cristallina, perfettamente stabile al calore, che l'analisi ha rivelato essere l'atteso estere dell'acido α -(benzotriazol-1-il)amino- α -iminoacetico (VII). Tale estere, idrolizzato con alcali diluiti, dà come primo prodotto il corrispondente acido (VIII); poi, per saponificazione spinta, si trasforma in un composto debolmente basico, relativamente idrosolubile, che si è constatato essere l'1-aminobenzotriazolo (IX):



Questa sostanza che, come si dirà in seguito, ha rivelato interessanti caratteristiche, e che risultava non descritta in letteratura, è accessibile con schema analogo anche dall'o-nitrofenilazofenilnitrometano (X), attraverso la riduzione a bassa temperatura, la diazotazione inversa della soluzione ottenuta (in questo caso non è riuscito l'isolamento dell'amidrazone allo stato puro) e l'idrolisi della benzamidina intermedia:

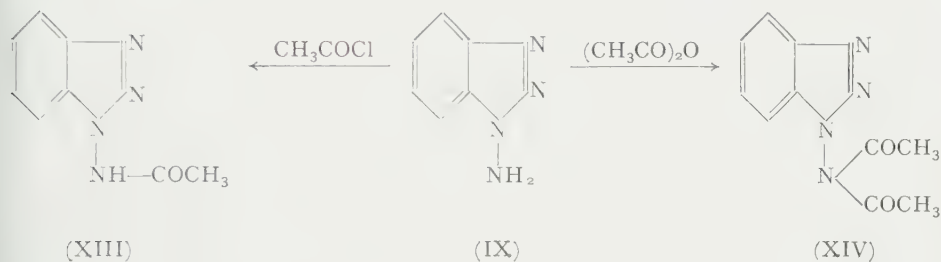


Gli o-amino-arilamidrazoni costituiscono pertanto termini intermedi dai quali si può passare, a piacere, a due diverse classi di eterocicli: benzo-as-triazine e benzotriazoli. Si è constatato che un'analogia, anzi più ampia, funzione di « smistamento » può essere assunta dalle o-nitro-acilfenilidrazine, che già si sapeva⁽³⁾ costituire il punto di partenza per l'ottenimento di benzo-as-triazine e di amino-benzimidazoli. Così dall'o-nitro-N-acetil-fenilidrazina (XII) si ottiene notoriamente, per riduzione a temperatura elevata, una miscela di 3-metil-as-benzotriazina e di 1-amino-2-metilbenzimidazolo; la idrogenazione catalitica dello stesso prodotto, effettuata a bassa temperatura, ha portato anche in questo caso, dopo diazotazione e idrolisi, all'1-amino-benzotriazolo (IX):

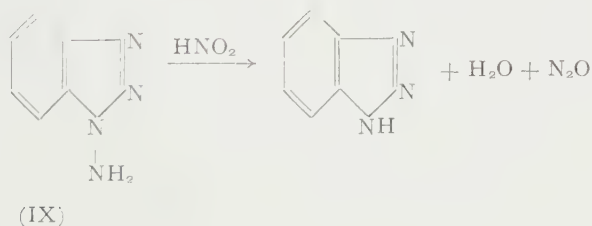


(3) R. A. ABRAMOVITCH e K. SCHOFIELD, « J. Chem. Soc. », 1955, 2326.

Come si è accennato, l'1-aminobenzotriazolo presenta interessanti proprietà. Trattato con anidride acetica, anche in quantità stechiometrica, dà – sia a freddo sia a caldo – un diacetilderivato (XIV), mentre il monoacetilderivato (XIII) si ottiene solo con la quantità stechiometrica di cloruro di acetile:

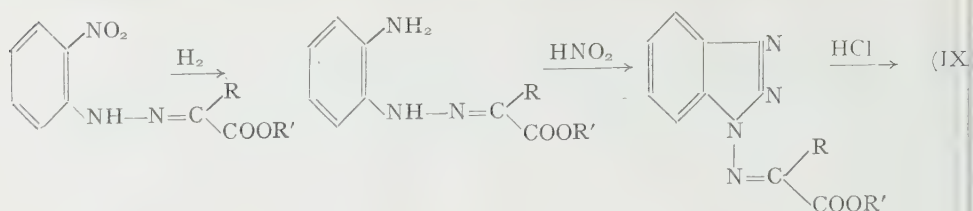


Non riduce la soluzione di Fehling, né la soluzione ammoniacale di AgNO_3 , come lascerebbe presumere l'assetto «idrazinico» della molecola; non reagisce con i chetoni, né con le aldeidi alifatiche (acetica, enantica), mentre con le aldeidi aromatiche, e con il gliossale, forma rapidamente e abbondantemente le previste aldimine. Si rivela inerte – dopo acilazione del gruppo aminico – alla bromurazione e alla nitratura, mentre per azione di acido nitroso si ottiene il benzotriazolo, con sviluppo di ossidulo d'azoto (4):



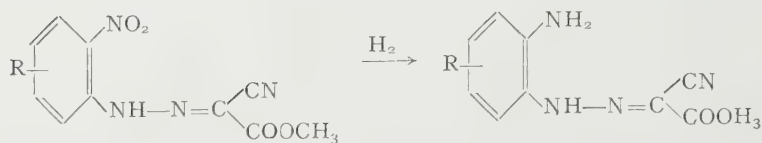
Sia per lo studio di queste e altre caratteristiche, sia per il prevedibile interesse farmacologico dei derivati dell'1-aminobenzotriazolo, si presentava a questo punto la necessità di prepararne quantità apprezzabili. Quantunque le rese complessive a partire da (IV) e da (X) siano piuttosto elevate, la preparazione di questi intermedi richiede vari passaggi. Sono stati allora tentati due nuovi cammini di sintesi, che hanno condotto entrambi al prodotto voluto: uno di essi, in particolare, si è rivelato notevolmente rapido e redditizio. Il primo schema è basato sulla nitrosazione (e successiva idrolisi) dell'o-aminofenilazomalonato dietilico, il secondo su analoga reazione effettuata a partire dall'o-aminofenilazo-cianacetato d'etile; con questo secondo schema si sono ottenuti altresì l'1-amino-7-metilbenzotriazolo (XXVI) e l'1-amino-5-metossibenzotriazolo (XXV):

(4) Analogo comportamento presentano, com'è noto, gli 1-aminotriazoli.



(XV : $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$) (XVII : $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$)

(XVI : $R = \text{CN}$, $R' = \text{CH}_3$) (XVIII : $R = \text{CN}$, $R' = \text{CH}_3$)

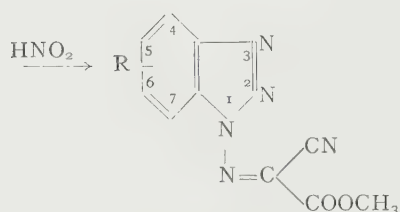


(XIX : $R = 4\text{---CH}_3\text{O---}$)

(XXI : $R = 4\text{---CH}_3\text{O---}$)

(XX : $R = 6\text{---CH}_3\text{---}$)

(XXII : $R = 6\text{---CH}_3\text{---}$)



(XXIII : $R = 5\text{---CH}_3\text{O---}$)

(XXV : $R = 5\text{---CH}_3\text{O---}$)

(XXIV : $R = 7\text{---CH}_3\text{---}$)

(XXVI : $R = 7\text{---CH}_3\text{---}$)

I rendimenti di reazione sono particolarmente elevati nel caso in cui si parte dagli o-nitrofenilazo-cianacetati di metile; per questa via si ottiene l'1-aminobenzotriazolo (IX) col 53 % di resa complessiva, calcolata sull'o-nitroanilina. Singolare è il comportamento dell'idrolisi del termine (XVII): nel corso dell'ebollizione con acido cloridrico si sviluppa infatti una quantità considerevole di acido cianidrico, e la resa in aminobenzotriazolo è piuttosto scarsa.

Come si è accennato, dell'1-aminobenzotriazolo sono stati preparati numerosi derivati, di alcuni dei quali sono allo studio le caratteristiche farmacologiche.

Riportiamo in tabella i dati relativi ai suddetti derivati (acilderivati, basi di Schiff, loro prodotti di riduzione, sulfamidocomposti e così via):



		p. f. °C	% C		% H		% N	
			teor.	trov.	teor.	trov.	teor.	trov.
I	R—NH—COCH ₃	154-5	54,54	54,28	4,58	4,66	31,80	31,81
	R—N=(COCH ₃) ₂	104	55,04	54,89	4,62	4,66	25,68	25,52
VII	R—NH—COC ₆ H ₅	116-17	65,53	65,73	4,23	4,08	23,52	23,62
VIII	R—N=CH—C ₆ H ₅	106-7	70,25	69,94	4,54	4,58	25,21	25,37
X	R—N=CH—C ₆ H ₄ —p—OCH ₃	130-31	66,65	66,80	4,79	4,80	22,21	22,29
X	R—N=CH—C ₆ H ₄ —p—Cl	176	61,07	61,10	3,52	3,47	21,82	21,58
XI	R—N=CH—C=CH—CH=CH O	113-14	—	—	—	—	26,40	26,58
XII	R—N=CH—CH=N—R	209-11	—	—	—	—	38,60	38,59
XIII	R—NH—CH ₂ —C ₆ H ₅	89-90	69,62	69,65	5,39	5,37	24,99	24,90
XIV	R—NH—CH ₂ —C ₆ H ₄ —p—OCH ₃	64,5	66,12	66,10	5,55	5,56	22,04	22,24
XV	R—NH—CH ₂ —C ₆ H ₄ —p—Cl	86	60,40	60,42	4,26	4,37	21,72	21,83
XVI	R—NH—CH ₂ —C=CH—CH=CH O	106-8	61,67	61,52	4,71	4,78	26,16	26,31
XVII	R—NH—CH ₂ —CH ₂ —NH—R	201	57,13	57,41	4,79	4,72	38,08	38,18
XVIII	R—N—CH ₂ —C ₆ H ₄ —p—OCH ₃ CH ₂ —CH ₂ N(CH ₃) ₂	127-29 a)	51,90	51,68	4,69	4,66	20,20	20,31
XIX	R—NH—SO ₂ —C ₆ H ₄ —p—NH ₂	164 b)	41,86	41,68	4,08	4,27	20,30	20,27

a) picrato

b) cloridrato monoidrato.

I termini XXXIII-XXXVII sono stati ottenuti dalle corrispondenti aldimine, preparate come si è detto, per idrogenazione catalitica su carbone alladiato, salvo che per l'1-(p-clorobenzil)-amino-benzotriazolo (XXXV), ottenuto dall'aldimina con boridruro sodico.

L'1-(β-dimetilaminoetil) (p-metossibenzil)-aminobenzotriazolo (XXVIII) è stato preparato dalla corrispondente benzilamina (XXXIV) con dimetilaminoetilcloruro e sodamide, mentre per ottenere il sulfamidico (XXXIX) è idrolizzato l'acetilderivato, ottenuto al solido modo da p-acetilamminobenzenesolfocloruro.

PARTE SPERIMENTALE.

o-aminofenilazoglicinato d'etile (V) ed estere etilico dell'acido α -(benzotriazol-1-il)-amino- α -iminoacetico (VII).

25,2 g (0,1 moli) di *o*-nitrofenilazoglicinato d'etile vengono sospesi in 250 cm³ di metanolo, e addizionati di 1 g di carbone palladiato al 10%. Si conduce l'idrogenazione a pressione ambiente, in una navicella dotata di serpentino di raffreddamento, in modo che la temperatura della soluzione non superi i +5°C. L'assorbimento di idrogeno, pari a 0,3 moli, richiede circa un'ora e mezza. La soluzione metanolica viene rapidamente filtrata dal catalizzatore; un decimo di essa, fatta gocciolare in acqua ghiacciata, dà luogo alla formazione di un precipitato cristallino incolore, che viene filtrato, ridisciolto in metanolo grezzo e riprecipitato per aggiunta di acqua ghiacciata. Il precipitato, essiccato cautamente a bassa temperatura, fornisce all'analisi i seguenti risultati:

per C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ :	trov. % C = 54,23;	H = 6,25;	N = 24,92;
	calc. % C = 54,04;	H = 6,35;	N = 25,21;

Scaldata in tubicino, la sostanza comincia a decomporsi a 45-47°C.

Le soluzioni alcooliche dell'*o*-aminofenilazoglicinato d'etile, scaldate in prossimità del punto di ebollizione, liberano ammoniacca; si forma al contempo un precipitato giallo cristallino. Analoga precipitazione si ha acidificando soluzioni stesse con acido minerale o con acido acetico.

Il resto della soluzione metanolica ottenuta dalla riduzione catalitica viene addizionata di una soluzione acquosa concentrata di 6,9 g (10% d'eccesso) di nitrito sodico. La miscela fredda viene fatta pervenire, goccia a goccia, in una soluzione raffreddata a 0-5°C, e agitata meccanicamente, con 30 cm³ di HCl in 50 cm³ d'acqua. Terminata l'aggiunta, si diluisce con acqua a circa 800 cm³, e si filtra il precipitato cristallino, che viene ricristallizzato da metanolo. Si ottengono in tal modo 15,2 g di estere etilico dell'acido α -(benzotriazol-1-il)-amino- α -iminoacetico, con una resa del 72%. P. f. 98,5°C.

Analisi:

per C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₂ :	trov. % C = 51,43;	H = 4,60;	N = 30,97;
	calc. % C = 51,49;	H = 4,75;	N = 30,97;

Acido α -(benzotriazol-1-il)-amino- α -iminoacetico (VII).

5 g del precedente estere vengono sospesi a freddo in soluzione diluita di NaOH. Si porta all'ebollizione: l'estere si scioglie rapidamente, e già caldo comincia la precipitazione del sale sodico del corrispondente acido poco solubile in ambiente alcalino. Si raffredda e si filtra. Il sale sodico viene sospeso in 30 cm³ di acqua; si acidifica con acido acetico. Il precipitato ottenuto viene ricristallizzato da etanolo diluito. P. f. 140°C.

Analisi:

per $C_8H_7N_5O_2$:	trov. % C = 47,10 ;	H = 3,70 ;	N = 34,29
	calc. % C = 46,83 ;	H = 3,44 ;	N = 34,12

Di questo acido è stata preparata, a partire dall'estere, mediante breve ebollizione a ricadere con soluzione etanolica di idrato di idrazina, la relativa *idrazide*. Quest'ultima, ricristallizzata da acetato d'etile: alcool (1 : 1), fonde a 195–197°C.

Analisi:

per $C_8H_9N_7O_2$:	trov. % C = 43,77 ;	H = 4,17 ;	N = 44,47
	calc. % C = 43,83 ;	H = 4,11 ;	N = 44,71

La suddetta idrazide, portata in soluzione con acido acetico e raffreddata a 0–3°C, viene addizionata di una quantità equivalente di nitrito sodico sciolto nel minimo d'acqua. Il precipitato formatosi, lavato con acqua sino alla scomparsa di acidità, viene ricristallizzato da etanolo e risulta essere la *azide* dell'acido in oggetto. P. f. 127°C, con decomposizione.

Analisi:

per $C_8H_6N_8O_2$:	trov. % N = 48,06
	calc. % N = 48,69

N-(*benzotriazol-1-il*)-*benzamidina* (XI).

14,3 g (50 millimoli) di o-nitrofenilazo-fenilnitrometano⁽¹⁾ (X) vengono idrogenati a bassa temperatura (0–5°C) in 150 cm³ di metanolo con 0,8 g di carbone al 10 % di Pd. Dopo assorbimento del teorico di H₂ si filtra, si addiziona una soluzione ghiacciata di NaNO₂ (50 millimoli) e si versa a poco a poco in un eccesso di HCl 1 : 4, sotto agitazione. Si diluisce quindi a 600 cm³, si isola il precipitato e lo si ricristallizza da etanolo, con carbone animale. Lamelle incolori, p. f. 147°C.

Analisi:

per $C_{13}H_{11}N_5$:	trov. % C = 65,76 ;	H = 4,48 ;	N = 29,85
	calc. % C = 65,81 ;	H = 4,67 ;	N = 29,52

o-*aminofenilazo-malonato dietilico* (XV).

28 g di o-nitrofenilazo-malonato dietilico⁽⁵⁾ vengono idrogenati in metanolo, con carbone palladiato al 10 %. Terminato l'assorbimento di idrogeno si filtra e si diluisce con acqua: il precipitato bruno che si ottiene viene ricristallizzato da metanolo. Si ottengono 20,4 g di prodotto, a p. f. 82°C.

Analisi:

per $C_{13}H_{17}N_3O_4$:	trov. % C = 60,11 ;	H = 6,02 ;	N = 15,22
	calc. % C = 55,90 ;	H = 6,14 ;	N = 15,05

(5) K. FRIES, W. FRANK e W. BRUNS, « Ann. », 511, 241–67 (1934).

o-aminofenilazo-cianacetato di metile (XVI).

23 g di *o*-nitrofenilazo-cianacetato di metile ⁽⁶⁾, ottenuto con resa del 93 %, vengono ridotti come sopra, ma in soluzione diossanica. Si filtra a caldo dal catalizzatore e si diluisce con H₂O. Per ricristallizzazione da acetato d'etile si ottengono 17,3 g di (XVI), p. f. 160°C con decomposizione.

Analisi:

per C₁₀H₁₀N₄O₂: trov. % N = 25,69

calc. % N = 25,68

(Benzotriazol-1-il)-imino-malonato dietilico (XVII).

Si sciolgono 20 g di (XV) in 100 cm³ di metanolo, vi si aggiungono 6 g di NaNO₂ sciolti in 15 cm³ di H₂O e si fa gocciolare il tutto, a 0-5°C, in 50 cm³ di HCl 1 : 1. Si prosegue l'agitazione a bassa temperatura per 30 minuti, si diluisce con 200 cm³ d'acqua, e si ricristallizza da etanolo il precipitato ottenuto: 17 g, a p. f. 88°C.

Analisi:

per C₁₃H₁₄N₄O₄: trov. % N = 19,52

calc. % N = 19,30

(Benzotriazol-1-il)-imino-cianacetato di metile (XVIII).

Analogamente a quanto visto sopra, si trattano 17,3 g di (XVI) con nitrito sodico. Il precipitato viene ricristallizzato da acido acetico. Si ottengono 16 g a p. f. 162-64°C.

Analisi:

per C₁₀H₇N₅O₂: trov. % N = 30,40

calc. % N = 30,56

1-amino-benzotriazolo (IX).

a) 13,6 g dell'estere (VII) vengono scaldati a ricadere per 6 ore con un eccesso di NaOH al 20 %. Al termine della reazione (indicato dalla scomparsa dell'odore di ammoniaca) si raffredda, si filtra il precipitato alla pompa, si estrae il filtrato con etere e si lava il precipitato con cloroformio. Gli estratti eterico e cloroformico vengono portati a secco, e i due residui solidi, riuniti, vengono ricristallizzati da cloroformio ed etere di petrolio. P. f. 82°C.

Analisi:

per C₆H₆N₄: trov. % C = 54,10; H = 4,38; N = 41,8

calc. % C = 53,72; H = 4,51; N = 41,7

(6) A. HANTZSCH e K. J. THOMPSON, « Ber. », 38, 2268 (1905).

La resa è di 4,7 g di 1-aminobenzotriazolo, corrispondente al 60% sull'estere di partenza.

b) 10 g di estere (VII) vengono bolliti a ricadere per 10 ore con HCl al 15%, in ragione di 2 moli di acido cloridrico per mole di estere. Si raffredda, si filtra dall'indiscolto, si decolora la soluzione con nero animale, e la si evapora a secchezza. Il precipitato, costituito da cloridrato di 1-aminobenzotriazolo impuro di sali inorganici e acido ossalico, viene ripreso con etanolo caldo; l'estratto alcoolico viene rievaporato a secchezza, e il cloridrato viene sciolto nel minimo d'acqua e neutralizzato con bicarbonato sodico. L'1-aminobenzotriazolo, che è notevolmente solubile in acqua, è allora estratto in cloroformio, e la soluzione organica, seccata con solfato sodico, viene concentrata a piccolo volume e addizionata di etere di petrolio. L'1-aminobenzotriazolo così ottenuto fonde a 80–82°C; la resa di idrolisi è del 66%.

c) 2 g di N(benzotriazol-1-il)-benzamidina (XI) vengono scaldati per 6 ore a ricadere con eccesso di HCl al 15%. Dopo raffreddamento si elimina l'acido benzoico mediante estrazione con etere. La soluzione residua, elaborata come visto in precedenza, conduce all'1-aminobenzotriazolo (0,65 g), p. f. 81°C.

d) 3,70 g di N-acetil-o-nitrofenilidrazina vengono idrogenati in 40 cm³ di metanolo, a 0–5°C, in presenza di carbone palladiato. L'assorbimento di H₂ è rapido e quantitativo. La soluzione ottenuta dopo filtrazione viene addizionata d'una quantità equivalente di nitrito sodico, sciolto nel minimo d'acqua; si fa gocciolare il tutto in HCl 1 : 4, a bassa temperatura. Si distilla poi l'alcool metilico, si bolle a ricadere per 30' e si evapora a secchezza nel vuoto. Il residuo viene ripreso con poco alcool assoluto; si evapora a secchezza, si scioglie nel minimo d'acqua, si neutralizza con NaHCO₃ e si filtra il precipitato ottenuto (1,54 g), che fonde a 78–79°C, e non deprime con un campione di 1-aminobenzotriazolo puro.

e) 17 g di (benzotriazol-1-il)-imino-malonato dietilico (XVII) vengono trattati a ricadere per 10 ore con HCl al 15% in eccesso. L'elaborazione della miscela di reazione avviene secondo quanto visto sotto b); la resa di idrolisi è del 30% circa. Durante l'ebollizione con acido cloridrico si sviluppa una considerevole quantità di acido cianidrico. L'1-aminobenzotriazolo così ottenuto fonde a 82°C.

f) 16,2 g di (benzotriazol-1-il)-imino-cianacetato di metile (XVIII) vengono scaldati a ricadere per 8 ore con acido cloridrico al 15%. L'elaborazione della miscela è condotta come descritto sotto b). L'1-aminobenzotriazolo, che fonde a 81–82°C, viene in questo caso isolato con una resa del 76%.

L'1-aminobenzotriazolo può anche venire isolato allo stato di *cloridrato*, ricristallizzabile da poco etanolo. P. f. 181°C.

Analisi:

per C₆H₇ClN₄: trov. % N = 33,02

calc. % N = 32,98

2-nitro-4-metossifenilazo-cianacetato di metile (XIX).

16,8 g di 2-nitro-4-metossianilina vengono sciolti a caldo in una miscela di 150 cm³ di metanolo e 32 cm³ di HCl conc., sotto agitazione. Si raffredda a 0°C e si fa gocciolare nella miscela così ottenuta, a 0-5°C, una soluzione di 8,4 g di NaNO₂ in 20 cm³ d'acqua. Alla soluzione del diazo si aggiungono poi, sotto agitazione e a circa 5°C, 10 g di cianacetato di metile sciolti in 50 cm³ di metanolo. Dopo altri 30' di agitazione si aggiungono lentamente 60 g di acetato sodico sciolti in 250 cm³ d'acqua. Terminata l'aggiunta si agita per altre due ore, indi si filtra il precipitato e si ricristallizza da CH₃COOH diluito. Si ottengono 15,3 g di cristalli arancione, p. f. 131°C.

Analisi:

$$\begin{array}{lll} \text{per } C_{11}H_{10}N_4O_5: & \text{trov. } \% C = 47,63; & H = 3,57; \quad N = 20,30 \\ & \text{calc. } \% C = 47,48; & H = 3,62; \quad N = 20,14 \end{array}$$

2-nitro-6-metil-fenilazo-cianacetato di metile (XX).

Analogamente a quanto visto per il termine precedente, si copulano 12,5 g di 2-nitro-6-metilanilina con cianacetato di metile. Si ottengono 10,3 g di prodotto rosso, a p. f. 140°C.

Analisi:

$$\begin{array}{lll} \text{per } C_{11}H_{10}N_4O_4: & \text{trov. } \% C = 50,76; & H = 3,91; \quad N = 20,90 \\ & \text{calc. } \% C = 50,38; & H = 3,84; \quad N = 21,30 \end{array}$$

2-amino-4-metossifenilazo-cianacetato di metile (XXI).

12 g di nitrocomposto (XIX) vengono ridotti cataliticamente (Pd su carbone) in 150 cm³ di metanolo, a temperatura e pressione ambiente. Si filtra dal catalizzatore, si concentra a 30 cm³, e si diluisce con 1 volume d'acqua. Per ricristallizzazione da etanolo si ottengono 7,7 g di (XXI), a p. f. 134-136°C.

Analisi:

$$\begin{array}{ll} \text{per } C_{11}H_{12}N_4O_3: & \text{trov. } \% N = 22,70 \\ & \text{calc. } \% N = 22,57 \end{array}$$

2-amino-6-metil-fenilazo-cianacetato di metile (XXII).

Per idrogenazione a pressione e temperatura ambiente (carbone al 10% di Pd) di 8 g di (XX) si ottengono - dopo filtrazione dal catalizzatore, concentrazione della soluzione metanolica, diluizione con acqua e ricristallizzazione da etanolo - 5,8 g di aminoderivato (XXII), a p. f. 137-38°C.

Analisi:

$$\begin{array}{lll} \text{per } C_{11}H_{12}N_4O_2: & \text{trov. } \% C = 57,12; & H = 5,08; \quad N = 23,90 \\ & \text{calc. } \% C = 56,89; & H = 5,21; \quad N = 24,10 \end{array}$$

(5-metossibenzotriazol-1-il)-imino-cianacetato di metile (XXIII).

Analogamente a quanto descritto per l'ottenimento del composto (XVIII), si aggiunge una miscela equimolecolare di 2-amino-4-metossifenilazo-cianacetato di metile (XXI) e nitrito sodico, in ambiente idroalcolico, a una soluzione di HCl conc. Il precipitato ottenuto (resa 63 %), ricristallizzato da acido acetico diluito, fonde a 150-151° C.

Analisi:

per $C_{11}H_9N_5O_3$:	trov. % N = 26,76
	calc. % N = 27,02

(7-metilbenzotriazol-1-il)-imino-cianacetato di metile (XXIV).

Si diazota il termine (XXII) come nel caso precedente. Il precipitato ottenuto viene ricristallizzato da metanolo. Resa 68 %; p. f. 104-105° C.

Analisi:

per $C_{11}H_9N_5O_2$:	trov. % N = 28,61
	calc. % N = 28,80

1-amino-5-metossibenzotriazolo (XXV).

4,1 g del composto (XXIII) vengono bolliti a ricadere per 6 ore con 30 cm³ di HCl 15 %. Dopo raffreddamento si decolora con nero animale e si evapora a secchezza. Il residuo viene ripreso con etanolo bollente; per raffreddamento cristallizzano 1,92 g di cloridrato, p. f. 193° C (dec.).

Analisi:

per $C_7H_9ClN_4O$:	trov. % N = 27,79
	calc. % N = 28,01

Il cloridrato, sciolto nel minimo d'acqua, viene trattato con K_2CO_3 ; il precipitato ottenuto, ricristallizzato da cloroformio + etere di petrolio, fonde a 121° C.

Analisi:

per $C_7H_8N_4O$:	trov. % C = 50,87;	H = 4,78;	N = 34,31
	calc. % C = 51,21;	H = 4,91;	N = 34,13

1-amino-7-metil-benzotriazolo (XXVI).

Analogamente a quanto visto sopra, si idrolizzano con HCl al 15 % 4,8 g di (7-metossibenzotriazol-1-il)-imino-cianacetato di metile (XXIV). Per ricristallizzazione da etanolo si ottengono 2,7 g di cloridrato dell'1-amino-7-metil-benzotriazolo (XXVI), a p. f. 185° C.

Analisi:

per $C_7H_9ClN_4$:	trov. % N = 30,21
	calc. % N = 30,02

Chimica organica. — *Sui β -clorovinilalchilcarbinoli* (*). Nota di PAOLO GRÜNANGER e ANGELO LANDONE, presentata (**) dal Soc. A. QUILICO.

I β -clorovinilchetoni $R-CO-CH=CHCl$ (I) sono una classe di composti che, per la loro facile accessibilità e alta reattività, sono stati oggetto di numerosi studi, specie in questi ultimi tempi. Non ci risulta che essi siano stati sottoposti alla riduzione con idruro di litio e alluminio; ci è sembrato quindi opportuno studiare tale reazione, che poteva rappresentare un metodo di preparazione molto conveniente dei β -clorovinilcarbinoli (II), pur non potendosi escludere a priori una eventuale azione sull'atomo di cloro o sul doppio legame attivato (1):



In tutti i casi esaminati (R da C_2H_5 a C_6H_{13}) abbiamo ottenuto con rendimenti che variano da 68 a 89 % del teorico, dei liquidi incolori a cui le proprietà fisiche e i derivati permettono di assegnare la struttura (II) di β -clorovinil-alchilcarbinoli, una classe di composti ancora non studiati in letteratura e che diventano così facilmente accessibili. I termini della serie da noi preparati e le loro caratteristiche sono riportati nella seguente tabella, assieme a quelli dei chetoni di partenza:

R	R-CO-CH=CHCl			R-CHOH-CH-CHCl		
	p. eb.	mm Hg	n_D^{20}	p. eb.	mm Hg	n_D^{20}
C_2H_5	61-63°	32	1,4677	71°	25	1,4621
$n\cdot C_3H_7$	60°	20	1,4656	84-85°	18	1,4617
$iso\cdot C_4H_9$	74-75°	20	1,4607	92°	18	1,4595
$n\cdot C_5H_{11}$	97-99°	20	1,4651	80°	1,2	1,4628
$n\cdot C_6H_{13}$	71-72°	1,5	1,4650	73-74°	0,08	1,4627

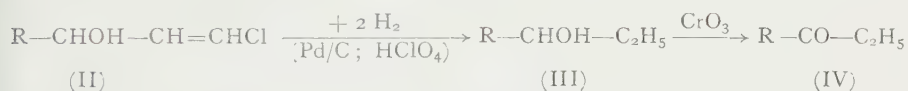
(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Milano, Centro di Chimica Industriale del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

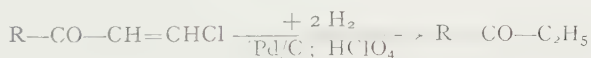
(1) Cfr. N. G. GAYLORD, *Reduction with complex metal hydrides* (New York 1950) pp. 170, 902.

Anche gli spettri I. R. concordano con la struttura assegnata: infatti la banda del CO coniugato a 1678 cm^{-1} , presente nei β-clorovinilchetoni (I), scompare, mentre si notano le bande caratteristiche dell'OH secondario a 3350 , 1279 e a 1010 – 1018 cm^{-1} ; inoltre la banda del doppio legame passa da 1587 cm^{-1} (in I) a 1630 cm^{-1} in seguito alla perdita della coniugazione col carbonile; caratteristica anche la banda a 938 cm^{-1} , attribuibile al raggruppamento $-\text{CH}=\text{CHCl}$ ⁽²⁾.

I β-clorovinilalchilcarbinoli sono abbastanza stabili se conservati al freddo e al buio, ma imbruniscono lentamente all'aria; al contrario dei relativi chetoni, non reagiscono con alcali e alcoolati neppure a lieve calore e addizionano bromo molto lentamente. Per idrogenazione catalitica sommano due mol. di idrogeno per dare i corrispondenti *alchiletilcarbinoli* (III), identificati dalle loro proprietà e dalla facile ossidazione ai relativi chetoni (IV).



Alchil-etil-chetoni del tipo (IV) abbiamo ottenuto direttamente anche per idrogenazione catalitica in presenza di Ni Raney o di carbone palladiato dei β-clorovinilchetoni (I); la presenza di HClO_4 , che talvolta provoca la



riduzione anche del gruppo chetonico ⁽³⁾, serve in questo caso solo ad accelerare la velocità di assorbimento. Pur essendo noti in letteratura numerosi altri metodi di preparazione degli alchiletilchetoni, non è da escludere che l'idrogenazione dei β-clorovinilchetoni, data la facile accessibilità dei prodotti di partenza, possa dimostrarsi conveniente in casi particolari.

PARTE SPERIMENTALE.

a) *1-cloro-1-penten-3-olo*. — In una sospensione di g 4,8 di LiAlH_4 in 70 cm^3 di etere assoluto si fa sgocciolare, raffreddando con ghiaccio e agitando meccanicamente, una soluzione di g 20,0 di β-clorovinil-etil-chetone ⁽⁴⁾ in 70 cm^3 di etere assoluto. Al termine dell'aggiunta si fa bollire la miscela per un paio d'ore, quindi si decompone cautamente l'eccesso diidruro con miscela etere-metanolo e poi si versa in acqua acidulata ghiacciata. Lo strato organico viene separato, lo strato acquoso estratto più volte con etere, gli estratti eterei riuniti lavati con NaHCO_3 , seccati su Na_2SO_4 anidro e svaporati. Il residuo, distillato frazionatamente a 18 mm , forni-

(2) R. E. KITSON, « Anal. Chem. », 25, 1470 (1953).

(3) Cfr., fra l'altro, R. H. BAKER, « J. Am. Soc. », 68, 2102 (1946); K. KANDLER et al., « Ber. », 76, 308 (1943).

(4) F. D. GUNDSTONE e A. P. TULLOCH, « J. Appl. Chem. », 4, 291 (1954).

sce, accanto a poche teste e code, g 14,4 di una frazione p. eb. 69-70° (resa 71 % del teor.).

Dopo due distillazioni si ha un olio incolore p. eb. 71° a 25 mm.; $n_D^{20} = 1,4621$; insol. in acqua e facilmente solubile nei più comuni solventi organici. All'analisi:

	trov. %:	C 49,44;	H 7,48;
per C_5H_9OCl	calc.	49,82	7,52.

Lo spettro I. R. presenta le seguenti bande principali (in cm^{-1}): 3344, 2959, 2924, 2857, 1621, 1451, 1372, 1277, 1124, 1058, 1010, 939, 806.

Il *feniluretano* cristallizza da esano in aghetti incolori p.f. 88-89°. All'analisi:

	trov. %:	N 5,71;
per $C_{12}H_{14}O_2NCl$	calc.	5,84.

b) *1-cloro-1-esen-3-olo*. - Facendo reagire una sospensione di g 10, $LiAlH_4$ in etere assoluto con una soluzione eterea di g 48,0 di β -clorovinil-*n*-propil-chetone ⁽⁵⁾ e operando come sopra descritto, si ottengono g 42, (resa 89 % del teor.) di una frazione p. eb. 84-87° a 15 mm.

Dopo due successive rettifiche si ha un olio incolore p. eb. 84-85°/18 mm. $n_D^{20} = 1,4617$; bande principali nello spettro I. R. (in cm^{-1}): 3356, 2981, 2941, 2882, 1634, 1462, 1374, 1279, 1124, 1072, 1008, 938, 810. All'analisi:

	trov. %	C 53,70;	H 8,09;
per $C_6H_{11}OCl$	cal.	53,32	8,24.

Il *feniluretano* si presenta in aghi incolori molto soffici (da etere di petrolio) p.f. 67-68°. All'analisi:

	trov. %:	N 5,52;
per $C_{13}H_{16}O_2NCl$	calc.	5,52.

Il β -clorovinilcarbinolo, idrogenato in soluzione alcoolica in presenza di Pd/C al 10 % e $HClO_4$ al 60 %, assorbe 2,26 mol. di H_2 e fornisce, dopo opportuna purificazione, un liquido incolore p. eb. 135-137°, $n_D^{20} = 1,4148$ il cui spettro I. R. è identico a quello del *3-esanolo* ottenuto da bromuro di etilmagnesio e aldeide propionica ⁽⁶⁾. Il 3,5-dinitrobenzoato p.f. 76-77° non dà alcuna depressione del p.f. in miscela con quello ottenuto dal carbinolo di sintesi.

c) *1-cloro-5-metil-1-esen-3-olo*. - Operando nel solito modo, da g 100 di β -clorovinil-isobutil-chetone ⁽⁷⁾ si ottengono g 73 (resa 73 % del teor.).

(5) A. N. NESMEYANOV, N. R. KOCHETKOV e M. I. RUBINSKAIA, « Izvest. Akad. Nauk U.R.S.S., Otdel Khim. Nauk. », 1950, 350.

(6) R. H. PICKARD e J. K. KENYON, « J. Chem. Soc. », 103, 1942 (1903).

(7) C. C. PRICE e J. A. PAPPALARDO, « J. Am. Soc. », 72, 2613 (1950).

teor.) di un olio incolore che, rettificato, ha p. eb. $92^{\circ}/18$ mm; $n_D^{20} = 1,4595$. All'analisi:

	trov. %:	C	56,66	H	8,82 ;
per $C_7H_{13}OCl$	calc.		56,56		8,81 .

Lo spettro I.R. presenta le seguenti bande principali (in cm^{-1}): 3356, 2976, 2941, 2882, 1634, 1462, 1381, 1362, 1279, 1138, 1074, 1053, 1015, 938, 810.

Un saggio del carbinolo suddetto viene idrogenato a temperatura e pressione ordinarie in soluzione metanolica su carbone palladiato al 10% in presenza di piccole quantità di $HClO_4$ al 60%. Si ha assorbimento di 2,03 mol. di H_2 . Il liquido, filtrato dal catalizzatore e neutralizzato, viene seccato e distillato. Si ottiene un liquido incolore p. eb. $69-71^{\circ}/17$ mm, che non contiene più alogeni: $n_D^{20} = 1,4192$. Il suo spettro I. R. è identico allo spettro I. R. del 5-metil-3-esanolo ottenuto per sintesi da bromuro di isobutilmagnesio e aldeide propionica⁽⁸⁾; anche i 3,5-dinitrobenzoati p.f. 72° risultano identici.

Per ossidazione cromica in acido acetico glac. tiepido si ottiene il 5-metil-3-esanone, identico per spettro I. R. e derivati al chetone ottenuto per idrogenazione del β -clorovinil-isobutilchetone (ved. sotto).

d) 1-cloro-1-otten-3-olo. - Per riduzione con $LiAlH_4$ nel solito modo di g 8,0 di β -clorovinil-*n*-amil-chetone⁽⁹⁾, si ottengono g 6,8 (resa 84%) di un liquido p. eb. $73-75^{\circ}/0,6$ mm. Dopo opportuna rettifica si ha un olio incolore p. eb. $80^{\circ}/1,2$ mm; $n_D^{20} = 1,4628$; imbrunisce lentamente all'aria. All'analisi:

	trov. %:	C	58,87	H	9,21 ;
per $C_8H_{15}OCl$	calc.		59,07		9,30 .

Lo spettro I. R. presenta le seguenti bande caratteristiche (in cm^{-1}): 3344, 2915, 2857, 1629, 1453, 1370, 1274, 1124, 1016, 933, 810.

Il feniluretano cristallizza da etere di petrolio in lunghi aghi incolori molto soffici p.f. $67-68^{\circ}$. All'analisi:

	trov. %:	N	4,89 ;
per $C_{15}H_{20}O_2NCl$	calc.		4,97 .

L'idrogenazione del carbinolo suddetto in soluzione alcoolica in presenza di Ni Raney fornisce il 3-ottanolo, identificato attraverso il suo 3, 5-dinitrobenzoato p.f. 72° , anche in miscela con quello del prodotto ottenuto per altra via, e mediante ossidazione cromica al *n*-amilettilchetone, il cui semicarbazone p.f. $117-118^{\circ}$ è identico a quello ottenuto dal prodotto del commercio.

(8) P. A. LEVENE e R. E. MARKER, « J. biol. Chem. », 90, 673 (1931).

(9) P. GRÜNANGER e S. MANGIAPAN, « Gazz. », 88, 158 (1958).

(10) Y. NAVES, « Helv. », 26, 200 (1943).

e) *1-cloro-1-nonen-3-olo*. - Operando al solito modo, da g 20,0 di β -clorovinil-*n*-esil-chetone⁽¹¹⁾ si ottengono, per riduzione con LiAlH_4 , g 13,6 di una frazione p. eb. 90-91°/0,8 mm. (resa 68 %): Dopo rettifica si ha un olio incolore p. eb. 73-74°/0,08 mm; $n_D^{20} = 1,4627$; imbrunisce lentamente all'aria. All'analisi:

	trov. %:	C	60,82	H	9,56;
per $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OCl}$	calc.		61,15		9,79.

Il *feniluretano* cristallizza da esano in aghetti incolori p.f. 75°. All'analisi:

	trov. %:	N	4,79;
per $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NCl}$	calc.		4,75.

L'idrogenazione a pressione e temperatura ordinarie in soluzione metallica in presenza di Pd/C al 10 % e HClO_4 al 60 % porta all'assorbimento di 2,05 mol. di H_2 e fornisce, dopo rettifica, un liquido incolore p. eb. 95-96°/20 mm; $n_D^{20} = 1,4291$, che ha lo spettro I. R. e le altre caratteristiche del *3-nonanolo*, sintetizzato per confronto da bromuro di esilmagnesio e aldeide propionica; inoltre per ossidazione cromica fornisce il *n*-esiletilchetone, identificato mediante il suo semicarbazone p.f. 113°, identico a quello ottenuto per altra via come sotto descritto.

f) *dietilchetone (3-pentanone)*. - g 5,88 di β -clorovinilettilchetone in 20 cm³ di metanolo vengono idrogenati a temperatura e pressione ordinarie in presenza di g 0,5 di Pd/C al 10 % e cm³ 0,3 di HClO_4 al 60 %. Assorbiti cm³ 2445 di H_2 (teorici per 2 mol.: 2400).

Un saggio del liquido, filtrato dal catalizzatore e neutralizzato, viene trattato con 2,4-dinitrofenilidrazina: la formazione del *2,4-dinitrofenilidrazone* p.f. 156°, identico a quello del dietilchetone autentico del commercio dimostra una conversione del 77 % del teor. in *3-pentanone*.

Il chetone puro si può infatti isolare per distillazione frazionata del liquido alcoolico.

g) *isobutilettilchetone (5-metil-3-ottanone)*. - Il β -clorovinil-isobutilchetone, idrogenato nelle condizioni di cui sopra, assorbe 2,10 mol. di H_2 e fornisce, dopo opportuna purificazione, un liquido incolore di odore caratteristico p. eb. 135°, $n_D^{20} = 1,4050$. Il semicarbazone si presenta in prismetti incolori p.f. 151-152° (da metanolo). All'analisi:

	trov. %:	N	24,72;
per $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$	calc.		24,54.

Per lo spettro I.R. e le proprietà il prodotto viene quindi identificato per isobutilettilchetone⁽¹³⁾.

(11) P. GRÜNANGER e S. MANGIAPAN, lav. cit., 159.

(12) A. GERARD, «Chem. Z.», 1907 I, 1398.

(13) NASAROV e VELISAROWA, «Jzv. Akad. SSSR Otdel., chim.», 1941, 423.

h) *n*-amiletilchetone (3-ottanone). — Il β -clorovinil-*n*-amil-chetone in soluzione alcoolica, idrogenato a temperatura e pressione ordinarie in presenza di Pd/C al 10 % e HClO₄ al 60 %, fornisce con ottime rese il 3-ottanone p. eb. 68°/22 mm; $n_D^{20} = 1,4145$, identificato attraverso il suo spettro I. R., il suo semicarbazone p.f. 117–118° e il suo 2, 4-dinitrofenilidrazone p.f. 58–69°, identici a quelli ottenuti da 3-ottanone del commercio rettificato.

i) *n*-esiletilchetone (3-nonanone). — Il β -clorovinilesilchetone, idrogenato nelle condizioni di cui sopra, fornisce un liquido incolore p. eb. 78°/20 mm; $n_D^{20} = 1,4230$, il cui spettro I. R. è identico a quello del prodotto ottenuto per ossidazione del 3-esanolo. Il semicarbazone cristallina in scaglie lucenti p.f. 113° (da metanolo)⁽¹⁴⁾. All'analisi:

	trov. %	N	21,09 ;
per C ₁₀ H ₂₁ ON ₃	calc.		21,08 .

(14) R. H. PICKARD e J. K. KENYON, « J. Chem. Soc. », 103, 1936 (1903).

Geologia. — *Sui porfiroidi nel Gotlandiano del Gerrei (Sardegna)*.
Nota di ANTONIETTA POMESANO CHERCHI, presentata (*) dal Corrispondente
S. VARDABASSO.

Da alcuni anni sto studiando un settore del Gerrei (Sardegna meridionale), compreso tra i paesi di S. Andrea Frius, S. Nicolò Gerrei, Silius, Gornale, S. Basilio, rivolgendo particolare attenzione alla successione dei terreni paleozoici, dei quali il Silurico è il meglio rappresentato con località fossilifere classiche.

L'oggetto di questa ricerca mira specificatamente all'inserimento cronologico dei porfiroidi, diffusissimi nella zona.

Come è già noto in letteratura, nel Gerrei il Paleozoico, paleontologicamente riconosciuto, inizia con l'Ordoviciano, al quale seguono in concordanza terreni gotlandiani e localmente devonici. La potenza di questa serie, ritenuta comprensiva, corrisponde all'incirca a un 1500 m.

Per quanto riguarda il Silurico, posso precisare quanto segue.

ORDOVICIANO. — L'Ordoviciano si presenta esclusivamente in facies terrigena; i più antichi sedimenti affioranti sono costituiti da banchi di quarzite chiara, ai quali corrispondono localmente arenarie compattissime, molto grossolane, passanti a conglomerati pressoché esclusivamente a granuli di quarzo, di diametro variante da 0,5 cm a 1 cm. Queste arenarie le ho trovate a Bruncu Perda Lada, in Regione Sa Tiria a NE dell'insenatura miocenica di Dolianova, a N di Landiri durci e a SO di C. Corti (Dolianova).

Ritengo che per la loro costante posizione nella serie e per la loro identità di facies, possano rappresentare un orizzonte guida. Si rinvencono banchi di circa 5-10 metri di potenza, poco schistosi. È interessante notare come i granuli di quarzo, tutti orientati tra di loro ma non conformemente ai piani di stratificazione, abbiano assunto in conseguenza di uno stiramento una forma ellittica. Queste arenarie grossolane sfumano sia lateralmente che al tetto e al letto, ad arenarie molto più minute di color rosso mattone. Appartengono con molta probabilità all'Arenig per il ritrovamento di *Schizophocrinus* del Caradoc in schisti filladici al tetto, a NE di M. Miana.

Superiormente alle quarzite chiare si trova a M. Turri⁽¹⁾ (S. Basilio) una potente intercalazione conglomeratica, ad elementi di quarzite, nettamente schistosa. Notevole è la forma dei singoli ciottoli, molto affusolati di forma ovoidale, con asse maggiore medio di circa 10 cm e anche più, con asse minore di circa 5 cm. I ciottoli sono inglobati tenacemente in un

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) La località mi è stata segnalata già durante le escursioni per la mia tesi di laurea dal prof. Silvio Vardabasso, che sentitamente ringrazio.

matrice argilloschistosa a ciottolotti più piccoli, e sono orientati con l'asse maggiore parallelo alla stratificazione, che corrisponde a sua volta al piano principale di schistosità. Anche i singoli ciottoli maggiori sono schistosi, ma i piani di schistosità si delineano parallelamente a quelli della massa inglobante. Ciò dimostra che la schistosità è stata posteriore alla formazione del conglomerato. La forma dei ciottoli è facilmente spiegabile in quanto l'erosione ha agito massimamente in direzione perpendicolare al piano di stratificazione e meno parallelamente ad esso; da ciò deriva la forma così caratteristica ⁽²⁾.

Nella serie seguono argilloschisti e filladi, con intercalazioni frequenti di banchi arenacei, talora trasformati in quarzite.

GOTLANDIANO. — Il passaggio dall'Ordoviciano al Gotlandiano molto spesso sfugge all'osservazione più attenta; interessante è però notare che di frequente, come ad esempio si può osservarlo per un tratto lungo la strada che da S. Basilio va a Goni, i primi termini del Gotlandiano sono rappresentati da una puddinga schistosa nera ad elementi di uno schisto più chiaro.

Su questa puddinga in concordanza segue il complesso degli schisti neri graptolitici e dei calcari ad *Orthoceras*.

Riguardo la successione dei terreni silurici in Sardegna, basandosi su capisaldi paleontologici M. Gortani [6] nel Gerrei e V. Novarese — M. Taricco [8] nell'Iglesiente, si accordano nel dare la seguente serie del tutto concordante: sugli argilloschisti, schisti arenacei, verdastri o bruno verdastri del Caradoc a *Orthis Actoniae*, *O. patera*, *Dalmanites*, ecc. giacciono schisti a *Climacograptus*, *Diplograptus*, *Rastrites* del Llandovery; su questi stanno gli schisti neri a *Monograptus* e i calcari reticolati, grigio-nerastri, brecciatati, con straterelli e venature schistose, talora fettucciati, con *Orthoceras* del Wenlock, e al tetto di questi, schisti micacei, calceschisti e calcari reticolati chiari a Tentaculidi del Ludlow. Sul Ludlow nel Gerrei poggiano localmente i calcari a *Clymenia* del Neodevónico, del tutto concordanti. Anche R. Teichmüller [9] arriva a conclusioni pressoché analoghe.

Basandomi su questo complesso cronologicamente datato, sono riuscita a determinare esattamente l'età dei porfiroidi della zona in studio, per il fortunato rinvenimento in diverse località di orizzonti tufacei in seno agli schisti a *Monograptus* e ai calcari ad *Orthoceras* del Wenlock, come dirò appresso.

Interessante è rilevare come il complesso dei terreni silurici della regione, pur non presentando discordanze, mostri frequenti intercalazioni clastiche grossolane (conglomerati, puddinghe), segno evidente di una qualche emersione, sia pur di piccola ampiezza. Pertanto bisogna ammettere in questo periodo oscillazioni del fondo marino; tali movimenti di carattere epiroge-

(2) Cfr. il conglomerato archeano di età « pharusien », fig. XVII B p. 325 di TERMIER-TERMIER [10].

netico o al massimo dovuti a grandi piegamenti generali, potrebbero forse essere l'eco lontana del contraccollo della fase taconica [II].

Per quanto non riconoscibile a prima vista, non si potrebbe del tutto escludere qualche debole discordanza angolare, magari mascherata o modificata dai movimenti ercinici successivi. Pure nella Penisola Iberica si presentano problemi analoghi e la loro spiegazione è ancora incerta [2].

I PORFIROIDI. - In Sardegna notoriamente sotto il nome comprensivo di porfiroidi si intendono rocce metamorfiche, a tessitura gneissica, costituite prevalentemente da quarzo, in genere cataclastico, da feldspati plagioclasici solitamente sericitizzati, da clorite, ecc.

Una loro descrizione petrografica accurata è stata eseguita da A. Cavinato [3] per cui è superfluo intrattenersi al riguardo.

La mia ricerca tende invece a precisare l'età di queste rocce nel Gerrei già oggetto di una precedente mia pubblicazione [5], e di indagare il meccanismo della loro eruzione, inquadrata nella serie paleozoica.

Queste eruzioni sono avvenute in ambiente subacqueo durante il Gotlandiano, piano Wenlock e forse Ludlow, come testimoniano le tufiti intercalate in diversa località: Miniera Ortu, ad est di Regione Muscadroxiu, sud della quota 612 di Regione Ruina Aurra, ad ovest del paese di S. Nicola dove si possono raccogliere i migliori campioni.

Riguardo alle effusioni subacquee non occorre pensare ad un ambiente tipico di geosinclinale né ad un mare molto profondo, sia per la presenza delle Graptoliti, che per la limitata potenza dei sedimenti, e per la prevalenza delle facies terrigene (talora grossolane) sulle organogene.

Nelle tufiti, ma anche nei porfiroidi, è facile rinvenire schegge di schisto grigio-verdastro molto indurito, che si distinguono nettamente dalla roccia inglobante. Talvolta si incontrano intere zolle di schisto, intensamente pieghettate e indurite per metamorfismo termico di contatto.

Per le osservazioni suesposte ritengo che il vulcanismo gotlandiano dei porfiroidi del Gerrei possa essere piuttosto cratogenetico che non orogenetico.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] CALVINO F., *Primi risultati di uno studio stratigrafico e tettonico della Sardegna sud-orientale*, «Mem. Acc. Patavina di SS. LL. AA.», Classe Scienze matemat. e natur. vol. LXXI (1958-59), Padova 1959.
- [2] CARRINGTON DA COSTA J., *Les mouvements calédoniens et prémonitoires hercyniens dans la péninsule ibérique* «C. R.», XIX Sess. Congres Géol. Intern. Alger 1952, sect. XII fasc. XIV.
- [3] CAVINATO A., *Studi petrografici sulla Sardegna sud-orientale*, Padova 1935.
- [4] CAVINATO A., *Contributo alla conoscenza geologica della Sardegna. - I. Le pietre verdi* «Rend. Acc. Naz. Lincei», ser. VIII, vol. XX, fasc. 5, Roma 1956.
- [5] CHERCHI A., *Sulla posizione ed età delle arenarie feldspatiche nel Paleozoico del Gerrei (Sardegna meridionale)*, «Rend. Sem. Facoltà Scienze Univers., Cagliari», fasc. I - vol. XXIX 1959, Bologna 1959.

- [6] GORTANI M., *Osservazioni sul Paleozoico della Sardegna*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. XVI, Roma 1922.
- [7] GREILING L., *Das Gotlandium des Frankenwaldes (Bayerische Entwicklung)*, « Geolog. Jahrbuch », Band 73, Hannover 1958.
- [8] NOVARESE V.-TARICCO M., *Cenni sommari sul Paleozoico dell'Iglesiente*, « Boll. Soc. Geol. It. », vol. XLI, Pisa 1922.
- [9] TEICHMÜLLER R., *Zur Geologie des Tyrrhenisgebietes*, « Abhand. d. Ges. Wiss. zu Göttingen », III, 3, Berlin 1931.
- [10] TERMIER H.-TERMIER G., *L'évolution de la lithosphère. — I. Petrogénèse*, Paris 1956.
- [11] VARDABASSO S., *Questioni riguardanti l'era Caledonica in Sardegna*, in corso di stampa.

Paleontologia. — *Alcuni aspetti della fauna triassica a Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali.* Nota preliminare di MARIA LUDOVICA TACOLI LUCCHI, presentata (*) dal Corrisp. L. TRIVISAN.

Negli anni scorsi venne eseguita da E. Montanaro Gallitelli, col contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche, una serie di campagne di raccolta di fossili in varie località in cui affiorano le marne sabbiose del classico orizzonte di S. Cassiano (Trias medio-superiore, Carnico). Assieme a innumerevoli coralli e spugne ed altri macrofossili, essa ebbe cura di raccogliere una serie di campioni di terreno sciolto *tout-venant*, allo scopo di ricercare eventuali microfaune.

Nello scorso anno la Signora Gallitelli eseguì un primo esame di questo materiale, e avendo riscontrato la presenza di Foraminiferi di particolare interesse non ancora menzionati per l'orizzonte, me ne affidò lo studio.

Ulteriori campionature sono state eseguite nella campagna estiva del 1959.

L'esame è tuttora in corso, e mi riservo di presentare in un prossimo avvenire i risultati di dettaglio, ormai quasi ultimati, dello studio micropaleontologico. Nella presente comunicazione desidero soltanto anticipare qualche osservazione su alcune forme poco conosciute o addirittura non note fino ad oggi nel Trias.

I campioni furono raccolti sia nel classico giacimento di S. Cassiano (e precisamente nel piccolo affioramento situato alla testa del Rio Stuore) dove proviene la famosa fauna nota in tutto il mondo) sia in depositi coevi sottostanti al Raibliano, di Prato Piazza, Misurina, Romerla, Pocol-Faè e zarego.

Il materiale, ricco di fossili, è costituito da una marna arenacea incrostante. Il residuo è abbondante, piuttosto grossolano, con granuli arenacei e di calcite.

Se si considera la rarità di foraminiferi sciolti in giacimenti triassici si può dire che nel S. Cassiano essi sono particolarmente abbondanti. La loro frequenza varia da località a località — più abbondanti li ho trovati finora a Misurina — ma i tipi che vi ho ritrovato vi sono distribuiti con una certa uniformità. Gli esemplari hanno spesso assai piccole dimensioni.

Le specie finora separate possono valutarsi attorno alla quarantina. Soltanto 30 tuttavia sono state attualmente identificate con sicurezza. Sono rappresentate le seguenti Famiglie:

Lituolidae	Tetrataxidae	Miliolidae
Textulariidae	Verneuiliidae	Nodosariidae
Trochamminidae	Ophthalmididae	Polimorphinidae

(*) Nella seduta del 12 marzo 1960.

Le forme che più comunemente appaiono sono *Nodosariidae* (secondo la classificazione di Pokorny) dei generi *Dentalina*, *Lenticulina* (*Robulus*), *Marginulina*, *Lingulina*. Molte di queste specie erano già state riconosciute da Gümbel (1869).

La totalità di queste forme si presenta allo stato di modelli interni: di conseguenza non è stato purtroppo possibile tentare un esame strutturale dei gusci.

Facendo dunque astrazione da queste forme, credo che valga la pena di ricordare qui il ritrovamento di alcuni tipi di interesse maggiore. Essi sono:

- 1° una specie non ancora identificata, e forse nuova, del gen. *Geinitzina*;
- 2° una specie di *Globivalvulina* (*G. bulloides* (Brady));
- 3° tre specie di *Trocholina*, e precisamente *T. biconvexa* Oberhauser, *T. (Paratrocholina) eomesozoica* Oberhauser, *T. multispira* Oberhauser;
- 4° tre specie di *Tetrataxis*: *T. minima* Lee e Chen, *T. cf. pagodaformis* Lee, ed una nuova forma, che sarà descritta e illustrata in altro luogo.

Il genere *Geinitzina* Spandel 1901 è posto da Pokorny (1958) fra le *Nodosariidae*. Ho trovato un esemplare, perfettamente conservato, nelle marne di Misurina, sicuramente identificabile per ciò che riguarda il genere. Trattandosi di un solo esemplare – e per giunta di piccole dimensioni – (lunghezza mm 0,24; larghezza mm 0,25; spessore mm 0,054) – non ho potuto tentare alcuna sezione. Ho potuto tuttavia ben confrontarlo con materiali permiani (calcare a Bellerophon) grazie alla cortesia della dott.ssa Loriga.

Riserbandomi di ricercare nei lavati altri esemplari, posso intanto stabilire che il gen. *Geinitzina*, finora ritenuto per quanto mi risulta esclusivamente paleozoico (è citato dal Devonico al Permico, a larga distribuzione geografica, dal Texas all'Inghilterra, alla Germania, a Timor, all'Australia) è presente anche nel Trias medio-superiore di S. Cassiano.

Di *Globivalvulina* ho alcuni esemplari ben conservati, che si avvicinano a *G. bulloides*, di cui sembrano rappresentare una subspecie.

Questo genere, strettamente collegato per i suoi caratteri generali al gen. *Globigerina*, è stato fino ad oggi ritenuto come esclusivo del Carbonico e del Permico. Schubert (1920) riferisce che nel Carbonico e nel Permico nel Nord America, Russia, Australia, ecc. si hanno numerosi ritrovamenti di *Globigerine* che vanno probabilmente invece riferite al gen. *Globivalvulina*.

Schubert infatti afferma che il gen. *Globigerina* comincia soltanto col Trias superiore delle Alpi. Dalla letteratura a mia disposizione non ho trovato alcuna segnalazione della presenza di tali forme di «*Globigerina*» triassiche.

Poiché un attento esame di confronto degli esemplari di S. Cassiano con quelli illustrati da Schubert come *Globivalvulina*, ed in particolare col genotipo, mi fa ritenere che questo genere si sia prolungato anche nel Trias, mi riserbo di eseguire ulteriori ricerche bibliografiche al fine di assodare se già si siano avuti ritrovamenti nel Trias di esemplari forse in precedenza riferiti al gen. *Globigerina*, e riferibili invece a *Globivalvulina* secondo le moderne interpretazioni.

Allo stato attuale delle mie conoscenze sembra tuttavia che esemplari di *Globivalvulina* siano ora per la prima volta stati ritrovati nel Trias.

Numerosi e assai bene conservati sono gli esemplari attribuiti al gen. *Trocholina*, di cui ho riconosciuto tre specie distinte.

Non è il caso di discutere in questa sede sulle caratteristiche di quest'interessantissima forma, e sulle controversie relative alla sua posizione sistematica. È certo che la derivazione di questa strana forma (che è talora inizialmente planispirale, ma ricoperta sulle due faccie da depositi supplementari di calcite granulare che le danno una caratteristica forma lenticolare) rappresenta un elegante problema filogenetico.

Specie identiche a quelle da me trovate a S. Cassiano compaiono nel Trias di Wiener Neustadt e sono state ottimamente illustrate da Oberhauser (1957). Lo stesso autore si dichiara d'accordo con Henson (1947) nel ritenere il genere già presente nel Permico inferiore del Medio Oriente, e lo fa derivare da *Archaeodiscus*, con forma intermediaria *Involutina*.

Ultimo gruppo di specie interessanti è quello riferibile al gen. *Tetrataxis*. La specie *T. minima* Lee and Chen era finora conosciuta solo dal Carbonico inferiore della Cina; *T. pagodaformis* Lee era nota dal Carbonico medio-superiore del bacino del Donetz (U.R.S.S.). L'altra forma è nuova in quanto nulla ho trovato di già noto cui poterla attribuire, e sarà descritta in altro luogo.

L'ambito geografico di questo genere è dunque estesissimo; e quello cronologico deve ritenersi limitato per ora tra il Carbonico ed il Trias.

Da questi spunti rapidissimi e incompleti appare dunque evidente l'interesse vivissimo offerto dalla microfauna degli strati di S. Cassiano. La maggior parte delle forme di cui ho parlato erano finora sconosciute per questo periodo.

Dai pochi dati esposti, risulta che anche nella fauna a Foraminiferi come in quella a Coralli, a Spugne ecc. si ritrovano qui relitti di popolazioni paleozoiche (*Geinitzina*, ad esempio) associati a nuovi tipi quali *Glandulina*, *Marginulina*, *Triloculina*, ecc. che esploderanno nei periodi successivi con dispersione geografica enorme, ed a tipi limitati all'ambito Carbonifero-Trias, quali *Globivalvulina* e *Tetrataxis* che devono essere attentamente esaminati per il loro significato nell'evoluzione di questi gruppi di Foraminiferi.

LAVORI CITATI.

- C. GÜMBEL, *Ueber Foram. Ostr. u. Mikroskopische Thier-Ueberreste in den St. Cassianer u. Reibler Schichten*, «Jahr. der K. K. Geol. Reichsanstalt», Band 18, Heft 1 (1869).
- F. HENSON, *Foram. of the genus Trocholina in the Middle East*, «Ann. and Mag. nat. Hist. (ser. 11)», 14 (1947).
- E. KRISTAN, *Ophthalmidiidae u. Tetrataxinae (Foram.) aus dem Rhaet der Hohen wand in Nieder Osterreich*, «Jahr. der Geol. Bundesanstalt», Jahrgang 1957, Band 100, p. 296, Wien 1957.
- R. OBERHAUSER, *Ein Vorkommen von Trocholina u. Paratrocholina in der ostalpinen Trias*, «Jahrb. der Geol. Bundesanstalt», Jahrgang 1957, Band 100, p. 257, Wien 1957.
- V. POKORNY, *Grundzuge der Zoologischen Mikropalaeont.* Band 1, Berlin 1958.
- R. SCHUBERT, *Paleontol. Daten zur Stammesgeschichte der Protozoen*, «Pal. Zeitschr.», Berlin 1920, Band 3 (1921) Heft 2, p. 153.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice.* — IV. *Dimostrazione dell'esistenza, nella radice, di auxine e di sostanze che, combinandosi con le auxine, ne inibiscono l'azione* (*).

Nota di FEDERICA TREZZI, EDVIGE VACCARI e ARMANDA FIORETTI, presentata (**) dal Socio S. TONZIG.

Nell'introduzione generale alla serie di ricerche che abbiamo intrapreso allo scopo di contribuire alla conoscenza della regolazione della crescita della radice, abbiamo messo in particolare evidenza, tra gli altri, due possibili meccanismi capaci insieme (e con la probabile collaborazione di altri meccanismi ancora) di determinare l'effetto generalmente sfavorevole che la somministrazione di acido indolacetico (AIA) esercita sulla crescita della radice. Il primo, già in precedenza studiato nei fusti, si fonda sulla capacità dell'acido indolacetico di influire sullo stato d'ossidoriduzione del sistema dell'ascorbico e sui vari effetti che, per vie diverse, l'acido deidroascorbico esercita sulle attività della cellula; il secondo sulla possibilità che l'acido indolacetico dia origine a complessi aventi azione inibitrice sulla crescita. La regolazione della crescita della radice viene raggiunta attraverso un insieme certamente molto complesso di fenomeni; un aspetto particolarmente suggestivo dei due meccanismi posti in rilievo è che entrambi indicano come l'entità della crescita rappresenti la risultante di gruppi di forze ad azione opposta (almeno una ad azione stimolante ed una ad azione inibente sono interessate in ciascuno dei due meccanismi), e come lo stesso ormone, ed in entrambi i meccanismi, sia capace tanto di provocare la situazione favorevole come pure quella sfavorevole alla crescita.

Delle modalità con le quali l'acido indolacetico ottiene di regolare la crescita della radice agendo sul sistema dell'ascorbico, abbiamo cominciato ad occuparci nel precedente contributo; in questo, noi intendiamo riferire su un primo gruppo di ricerche relative all'esistenza ed alla validità del meccanismo che prevede la formazione, evocata dallo stesso acido indolacetico, di inibitori della crescita.

Secondo l'ipotesi di Libbert (da 1 a 4), che già abbiamo riassunto nella nota introduttiva (5) ed alla quale basterà ora di fare semplice riferimento, esiste nella radice il precursore inattivo d'un inibitore in confronto del quale, se presente a debole concentrazione, l'acido indolacetico agirebbe da inibitore stimolando in tal modo la crescita; se presente a più forte concentrazione, e in qualche modo legandosi assieme, l'auxina ne determinerebbe invece l'attivazione ostacolando, di conseguenza, la crescita.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico dell'Università di Milano, Centro di studio per le ossido-riduzioni nei vegetali del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

L'insufficienza delle prove sperimentali fa, di quella di Libbert, piuttosto un'ipotesi che una spiegazione; e poiché la spiegazione dei meccanismi d'un fatto non può essere cercata se non dopo che, del fatto stesso, è stata dimostrata la verità, riferiamo, in questa Nota, i risultati di esperienze che abbiamo eseguito per raggiungere, dell'ipotesi di Libbert, una eventuale più soddisfacente dimostrazione sperimentale.

MATERIALE E METODI.

Le esperienze sono state fatte usando segmenti apicali, di 6 mm di lunghezza, di radici di Pisello (*Pisum sativum* var. Alaska). Circa 10 gr. di apici radicali (peso fresco), corrispondenti a circa 2500-3000 apici, venivano estratti con 100 cc di etere etilico purificato da perossidi. Tempo di estrazione 15-18 ore a temperatura di 2°-4° C. Oltre alle auxine, passano così nell'estratto, gli inibitori ed i precursori eventualmente presenti nella radice. Sbattendo l'estratto eterico con soluzione satura di glucosio in NaHCO_3 all'8% (1 vol. di soluzione di glucosio + 9 vol. di estratto eterico), a norma della tecnica suggerita da Libbert, si ottiene che l'auxina passi nella frazione acquosa (frazione A), mentre inibitori e precursori rimangono nella frazione eterica. Per farne la separazione, si approfitta della loro diversa solubilità in benzolo: evaporato l'etere etilico a pressione ridotta, il residuo viene ripreso con acqua che viene poi ripetutamente estratta con benzolo. Gli eventuali precursori passano allora nel benzolo (frazione B), cosicché nella frazione acquosa (frazione C) rimangono i soli inibitori. Sottoponendo la loro soluzione a blanda idrolisi mediante incubazione con HCl 0,4% per 16 ore a 20-22° C, questi ultimi vengono scomposti in altro precursore ed in altro acido indolacetico; la soluzione acquosa viene allora alcalinizzata per aggiunta di soluzione satura di glucosio in NaHCO_3 8% e ripetutamente estratta con etere, così daccapo riottenendo una frazione acquosa contenente l'acido indolacetico liberato dai complessi inibitori (frazione D) ed una frazione eterica (frazione E) con i precursori del pari liberati durante l'idrolisi dei complessi inibenti. Le frazioni, in definitiva, sono le seguenti:

- A) frazione acquosa contenente le auxine già inizialmente libere;
- B) frazione benzolica contenente i precursori già inizialmente esistenti;
- C) frazione acquosa contenente i complessi inibitori;
- D) frazione acquosa contenente l'acido indolacetico liberato dai complessi per idrolisi;
- E) frazione eterica contenente i precursori liberati per idrolisi dai complessi;

Per saggiarne l'attività su coleottili di Avena, i principi contenuti nelle diverse frazioni sono stati trasferiti in soluzione tampone ai fosfati 0,02 M, pH 5,6. Per ottenere ciò, le frazioni A, C, D venivano dapprima riportate a pH 3 con HCl , poi ripetutamente estratte con etere etilico; l'etere veniva evaporato a pressione ridotta e, infine, il residuo veniva ripreso con la soluzione tampone. Le frazioni B ed E venivano invece direttamente evaporate e, eliminato il benzolo o rispettivamente l'etere, il residuo veniva ripreso con soluzione tampone.

In altre esperienze, il frazionamento dei principi attivi sulla crescita, contenuti nell'estratto eterico di radici di Pisello, è stato fatto per via cromatografica (cromatografia discendente per circa 18 ore a 23-25° C su carta Watmann N° 1 e con miscela alcool isopropilico-acqua-ammoniaca nel rapporto di 10 : 1 : 1).

Il test su cui venne saggiata l'attività delle varie frazioni era costituito o da segmenti defogliati (lunghezza 5 mm) di coleottili di Avena (*Avena sativa* var. Victory) che (in numero di 20 per ogni serie) prelevati a 3 mm dall'apice e infilati su sottilissime bacchettine di vetro e previa misurazione al microscopio, venivano posti—in scatole Petri—nelle diverse soluzioni addizionate dell'1% di saccarosio, o da segmenti subterminali di 2 mm (tra il 2° ed il 4° mm dall'apice) di radici di Pisello usati in numero di 30 per ogni esperienza.

ESPERIENZE E RISULTATI.

La prima esperienza è consistita nel saggiare, come sopra descritto, l'attività delle diverse frazioni sulla crescita dei segmenti di coleottili; ed i relativi risultati sono inseriti nella Tabella I. Confermando quelli di Libbert, essi indicano come, anche dalla radice di Pisello sia possibile isolare una sostanza ad azione auxinica (fraz. *A*), una sostanza ad azione inibente la crescita (fraz. *C*) ed una terza sostanza che gli altri risultati di questa stessa esperienza e di quelle di cui vien più sotto riferito, inducono a considerare, ancora confermando l'ipotesi di Libbert, come un precursore capace di trasformarsi in inibitore se combinato con auxina. Il precursore dovrebbe essere, di per sé, privo d'azione; il suo effetto è peraltro di debole inibizione come se, combinandosi con l'auxina contenuta nei testi, esso desse origine ad una certa quantità di inibitore.

TABELLA I.

Accrescimento percentuale, in più o in meno del controllo, di testi «cilindri di coleottili di Avena» dopo 4 ore di trattamento con le varie frazioni dello estratto etereo di parti apicali di radici di Pisello contenenti rispettivamente:

Fraz. *A* = auxine libere; Fraz. *B* = precursori di inibitori; Fraz. *C* = complessi inibenti; Fraz. *D* = auxine ottenute dopo idrolisi dei complessi; Fraz. *E* = precursori ottenuti da idrolisi dei complessi.

Soluzioni in tampone ai fosfati 0,02 M, pH 5,6; temperatura 24°C.

Prova	Crescita percentuale controlli	Crescita, in % rispetto ai controlli, nei saggi trattati con la soluzione delle varie frazioni dell'estratto				
		Fraz. <i>A</i>	Fraz. <i>B</i>	Fraz. <i>C</i>	Fraz. <i>D</i>	Fraz. <i>E</i>
1 ^a	9,5	+ 10	— 10	— 39	+ 15	— 7
2 ^a	10	+ 80	— 11	— 42	+ 17	— 3
3 ^a	10,6	+ 94	— 9	— 41	+ 22	— 5
Media	10	+ 89	— 10	— 40	+ 18	— 5

Sottoposto ad idrolisi acida, l'inibitore (fraz. *C*) s'è scomposto in due frazioni di cui una (fraz. *D*) ad azione auxinica, l'altra (fraz. *E*) ad azione molto debolmente inibente. L'analisi cromatografica della frazione *C* (complesso inibitore) ha permesso di riconoscerne almeno 3 componenti (Rf 0,07-0,15; 0,45-0,60; 0,82-0,95) che, trattati con reattivo contenente dimetil-baraminobenzaldeide hanno concordemente dato la reazione delle sostanze ad anello indolico.

Scopo d'una seconda esperienza è stato di controllare se l'effetto inibente della crescita che il trattamento con AIA provoca sulla radice, è accom-

pagnato da un aumento della quantità di complessi inibitori estraibili, dopo il trattamento stesso, dalla radice.

L'esperienza è stata eseguita su 2 gruppi di 10 gr di apici radicali di Pisello. Dei due gruppi, uno veniva trattato per 3 ore con soluzione di AIA 10^{-6} in tampone ai fosfati 0,02 M; l'altro, come controllo, veniva trattato per ugual tempo con sola soluzione tampone. Al termine del trattamento e dopo essere stati abbondantemente lavati, gli apici radicali venivano estratti con etere etilico purificato da perossidi e gli estratti, ridotti a 1-2 cc. venivano sottoposti ad analisi cromatografica secondo i particolari tecnici primariamente riferiti. Fatti asciugare, i cromatogrammi venivano tagliati in strisce di 2 cm, e queste eluite con soluzione tampone ai fosfati 0,02 M, pH 5,6, addizionata con 1 % di saccarosio. L'attività sulla crescita, delle soluzioni così ottenute, veniva infine saggiata sui testi Avena già prima descritti. Determinato (in percento della crescita dei controlli trattati col semplice eluato di carta cromatografica) l'accrescimento dei saggi (trattati con l'eluato delle diverse strisce di cromatogramma), è stato costruito l'istogramma di cui alla figura 1; agli Rf caratteristici dell'AIA corrispondono, come si vede, forti stimolazioni della crescita; stimolazioni che sono ulteriormente ed in modo assai vistoso rafforzate quando le radici di cui è stato fatto l'estratto sono state trattate con soluzione di AIA. Gli eluati di altre strisce esercitano, invece, una sensibile inibizione sulla crescita dei coleottili; se si tiene conto dei corrispondenti Rf, pare di poter identificare le relative sostanze con gli inibitori α e β di Kefford [6] e di Audus e Gunning (7); ma, soprattutto, è interessante constatare che tali sostanze ad azione inibitrice sono presenti in quantità assai maggiore nelle radici trattate con AIA; al punto che agli stessi Rf ai quali - negli istogrammi di estratti di radici di controllo - corrispondevano azioni debolmente stimolanti, negli istogrammi dei saggi si trovano talora effetti francamente inibenti.

Con un'altra serie di esperienze si è cercato di ottenere una controprova della correttezza delle conclusioni che le ricerche ora descritte sembrano suggerire; e si è sottoposta a controllo sperimentale l'idea che gli inibitori siano il risultato della combinazione dell'auxina con un precursore di per sé inattivo, e che sfavorevolmente attivo divenga in qualche modo reagendo con auxina. Il controllo è stato fatto estraendo da radici i precursori e, per aggiunta di AIA, cercando di ottenere *in vitro* la sintesi dell'inibitore. A tale scopo, e con la stessa tecnica già descritta per la prima serie di esperienze, è stato fatto l'estratto di circa 20 gr d'apici radicali di Pisello e, dall'estratto, è stata separata la frazione B. I testi - segmenti di coleottili di Avena come descritto nei cenni dedicati ai particolari tecnici, e segmenti di due millimetri di radici di Pisello prelevati tra il 2° ed il 4° millimetro - sono stati divisi in 4 gruppi e rispettivamente trattati con la sola soluzione tampone (controlli), con una soluzione di AIA 10^{-6} , con soluzione dei precursori (frazione B dell'estratto) e con soluzione dei precursori addizionata di AIA alla concentrazione finale di 10^{-6} . All'inizio ed alla fine dell'esperienza la lunghezza dei testi è stata misurata al microscopio ed i risultati, espressi

sia come variazioni in percento della lunghezza iniziale sia, per quanto riguarda i saggi, in variazioni percentuali rispetto ai controlli, sono contenuti nella Tabella II.

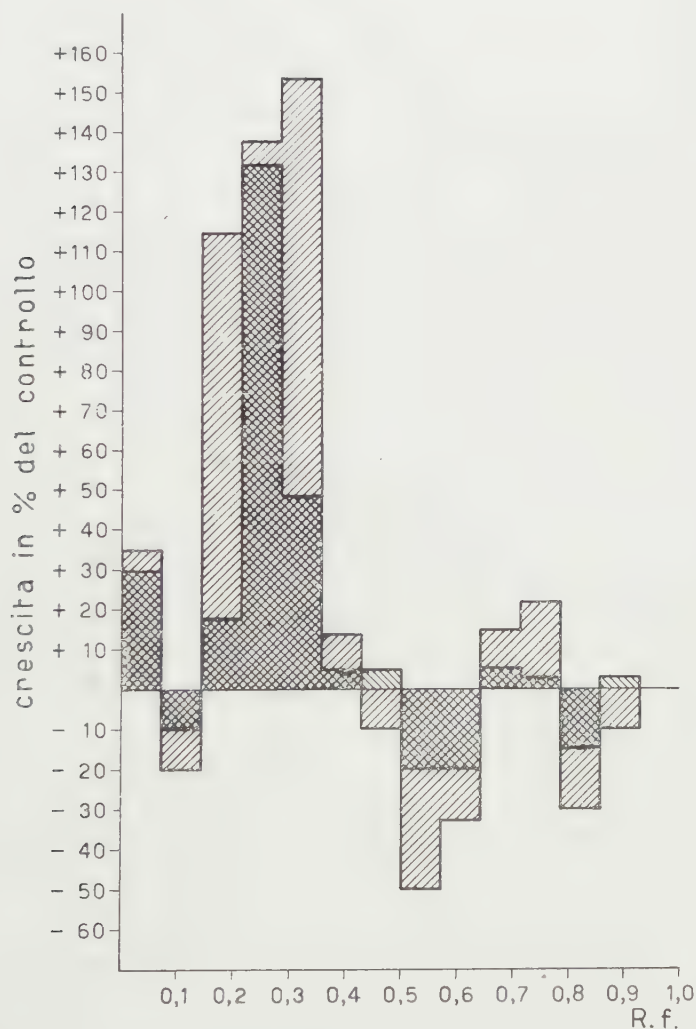


Fig. 1. - Attività sulla distensione di coleottili di Avena, rappresentata come istogrammi sovrapposti, delle frazioni di estratti eterici di radici di Pisello separate per via cromatografica.

L'istogramma con tratteggio inclinato a sinistra si riferisce all'attività dell'estratto di radici controllo; quello con tratteggio inclinato a destra all'attività dell'estratto di radici arricchite sperimentalmente con AIA. Nella zona quadrata i due istogrammi risultano sovrapposti.

L'AIA, ovviamente, ha fortemente inibito la crescita dei segmenti di radice e ancor più fortemente stimolato quella dei segmenti di coleottili; i precursori, di azione nulla sulla crescita dei coleottili, hanno notevolmente rallentato la crescita delle radici; mescolati assieme, AIA e precursori hanno

fortemente ridotto l'azione dell'AIA. Questo proprio, a giudicare da questi risultati, si direbbe sia uno dei meccanismi con cui si esplica l'azione dei precursori: di neutralizzare, in maggiore o in minore misura, l'azione dell'auxina. La miscela che doveva dare il complesso inibitore è stata fatta usando i due componenti, precursore ed inibitore, in proporzioni scelte del tutto a caso; la concentrazione dei precursori, in particolare, è addirittura ignota solo potendosi dire che corrisponde alla quantità di precursori che è stata estratta da 5.000 apici radicali di Pisello (ché tanti corrispondono a circa 20 gr) della quale è stata usata, per fare la miscela, la metà circa. È certo che, con altre proporzioni di precursori e di AIA, l'effetto del complesso sarebbe stato di diversa intensità. Nelle proporzioni usate, comunque, ed in ogni caso annullando in parte l'effetto dell'AIA, il complesso ha ridotto l'effetto inibente di questo sulle radici e l'effetto stimolante sui coleottili: come se sequestrandone quella parte che ad esso si lega, il precursore avesse ridotto la concentrazione dell'AIA attivo.

TABELLA II.

Accrescimento percentuale, in più o in meno del controllo, di testi « cilindri di coleottili di Avena » e segmenti subterminali di radice di Pisello, dopo trattamento per 4 ore con soluzioni in tampone ai fosfati 0,02 M, pH 5,6 di AIA 10^{-6} , di precursori (frazione B dell'estratto etereo delle radici di Pisello) con soluzione degli stessi precursori addizionata di AIA 10^{-6} .

Temperatura 24°C.

		Crescita percentuale controlli	Crescita, in % rispetto ai controlli, nei saggi trattati con le soluzioni indicate		
			AIA 10^{-6}	Precursori	Precursori + AIA 10^{-6}
Coleottili di Avena	Prova				
	1 ^a	12,7	+ 120	— 3	+ 60
	2 ^a	13	+ 116	— 4	+ 54
	Media	12,8	+ 118	+ 3,5	+ 57
Radici di Pisello	1 ^a	31,9	— 75	— 52	— 63
	2 ^a	31	— 76	— 56	— 69
	Media	31,5	— 75,5	— 54	— 66

Non del tutto chiaro può sembrare, a tutta prima, l'effetto del precursore che, combinandosi con l'auxina endogena dei testi, avrebbe dovuto produrre un effetto inibente sui coleottili e stimolante sulle radici. Per quanto

riguarda i coleottili, il risultato trova la sua facile spiegazione nell'estrema povertà, praticamente, anzi, nella mancanza di auxina dei segmenti di coleotile nelle condizioni sperimentali. Per quanto riguarda, invece, le radici, è da considerare che la naturale carica endogena d'auxina oscilla attorno alla concentrazione ottimale o leggermente sopraottimale. Ne deriva che soltanto usata a debolissima concentrazione, la soluzione di precursori avrebbe potuto neutralizzare l'eventuale leggero eccesso d'auxina endogena riportandone la concentrazione della forma attiva da leggermente sopraottimale ad ottimale; ma, se si confronta il numero di radici usate per estrarre i precursori (e, di conseguenza, la concentrazione di questi) con il numero di radici usate in ogni esperienza come saggi, appare evidente che gli inibitori sono stati usati a concentrazione tale da superare largamente la quantità d'auxina endogena eventualmente in eccesso e da far retrocedere, nei saggi, la concentrazione dell'auxina attiva da un valore sia pure sopraottimale ad un valore largamente sottoottimale con conseguente azione inibente sulla crescita.

TABELLA III.

Accrescimento percentuale, in più o in meno del controllo, di testi « cilindri di coleottili di Avena » e segmenti subterminali di radice di Pisello, dopo 4 ore di trattamento con soluzioni, in tampone ai fosfati 0,02 M, pH 5,6, di AIA 10^{-6} e di complessi inibenti separati per cromatografia da estratti di segmenti di radice di Pisello.

Temperatura 24° C.

	Prova	Crescita percent. controlli	AIA 10^{-6}	Complesso tra Rf 0,07 e 0,15		Complesso tra Rf 0,45 e 0,60		Complesso tra Rf 0,82 e 0,95	
				solo	+ AIA	solo	+AIA	solo	+AIA
Coleottili di Avena	1 ^a	13	+ 150	— 20	+ 105	— 50	+ 50	— 65	+ 35
	2 ^a	12,5	+ 148	— 24	+ 110	— 49	+ 55	— 69	+ 39
	3 ^a	13,5	+ 155	— 25	+ 116	— 51	+ 54	— 76	+ 40
	Media	13	+ 151	— 23	+ 107	— 50	+ 53	— 70	+ 38
Radici di Pisello	1 ^a	36			+ 15		+ 38		+ 32
	2 ^a	33			+ 10		+ 42		+ 36
	3 ^a	39			+ 8		+ 43		+ 40
	Media	36			+ 11		+ 41		+ 36

Una migliore idea sul modo d'agire dell'inibitore sembra essere suggerita da un ulteriore tipo di esperienze durante le quali è stato studiato l'accrescimento dei testi segmenti di coleottili d'Avena e di radici di Pisello in pre-

senza non più di una miscela artificiale (e inevitabilmente squilibrata nella concentrazione dei suoi due componenti) di precursore e di AIA, ma dei tre gruppi di complessi inibitori (separati per via cromatografica dalla frazione C) complessi che sono stati usati da soli o ancora con aggiunta di AIA alla concentrazione finale di 10^{-6} . Due serie di controlli sono stati fatti crescere rispettivamente nella soluzione tanipone da sola e con aggiunta di AIA alla medesima concentrazione finale (Tabella III).

I risultati ottenuti con i coleottili di Avena dimostrano che tutti 3 i gruppi di inibitori estratti da radici di Pisello ne inibiscono, in diversa ma sempre assai notevole misura, la crescita; inoltre, che l'azione fortemente stimolante dell'AIA viene tanto più ridotta quanto maggiore è l'attività inibente delle tre frazioni di complessi. Ciò suggerisce che il meccanismo d'azione dell'inibitore, d'anzi messo in evidenza, non sia il solo; giacché, se il suo solo effetto fosse di sequestrare - legandolo a sé - dell'AIA cui sarebbe così impedito di esercitare la sua azione, è chiaro che soltanto il precursore dovrebbe esercitare azione inibente, mentre nulla dovrebbe essere l'azione del complesso. Il primo meccanismo, invece, sembra sia accompagnato da un secondo; e che il precursore, di per sé inerte, mentre - ad esso combinandosi - sequestra dell'AIA, venga per così dire attivato e trasformato in un complesso capace di ostacolare l'azione dell'AIA, con esso competendo sul suo luogo d'azione e così funzionando da attivo inibitore.

Del tutto analoghe sono le conclusioni che sembrano potersi trarre dai risultati con i segmenti di radice di Pisello, sui quali pure i diversi complessi hanno provocato una reazione d'accrescimento opposta a quella provocata dall'auxina. Di particolare interesse appare il raffronto tra i risultati di questa esperienza e quelli dell'esperienza di cui alla Tabella II. Il precursore somministrato - durante tale esperienza - in forte quantità ai segmenti di radici vi ha esercitato i due tipi di azione: quello di sequestrare tanto AIA da abbassarne a valore subottimale la concentrazione del residuo rimasto attivo sulla crescita; e, in seguito alla propria attivazione, quello di inibire a tale residuo attivo l'esplorazione della sua attività: il risultato finale è stato, di conseguenza, una forte inibizione. Il complesso somministrato in minor quantità ai segmenti di radice (Tabella III) vi ha invece esercitato soltanto il secondo tipo di azione e, più o meno opponendosi all'azione dell'AIA, ha, in misura proporzionale, disinibito la crescita dei segmenti.

CONCLUSIONI.

Nel loro complesso, i risultati di queste ricerche appaiono genericamente favorevoli alle idee di Libbert. Esiste, nelle radici, una sostanza di per sé inerte, capace di legarsi all'AIA contemporaneamente acquistando azione anti-auxinica. Siffatto precursore agisce, pertanto, sia in quanto sottrae AIA ai tessuti, sia perché, sotto forma di complesso, è capace di competere con l'AIA sul luogo di azione di questo. L'effetto generale, di conseguenza, è opposto a quello dell'AIA. È solo da osservare che, più che dalla concentrazione del-

l'AIA, l'effetto finale dipende dalla concentrazione del precursore. Per quanto riguarda i fusti, ed a meno che essi non siano stati sperimentalmente caricati d'auxina sino a concentrazione superottimale, l'effetto è sempre sfavorevole alla crescita. Per quanto riguarda invece le radici, ed in conseguenza della naturale eccedenza della loro carica auxinica, l'azione del precursore è favorevole alla crescita; e diviene sfavorevole solo se, per essere stata la radice depauperata d'auxina o abnormemente arricchita di precursore, l'effetto di questo diviene preminente su quello dell'auxina. Sembra dunque che, variando la sua quantità, il precursore possa effettivamente esercitare un'azione di controllo sull'AIA; ma l'azione inibente di questo non sembra potersi collegare alla sua capacità d'attivare il precursore il quale anzi, mentre si attiva ed una volta attivato, riduce l'azione sfavorevole dell'auxina.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. LIBBERT, « *Planta* », vol. 44, p. 286 (1954).
- [2] E. LIBBERT, « *Naturwiss.* », vol. 42, p. 158 (1955).
- [3] E. LIBBERT, « *Planta* », vol. 45, p. 405 (1955).
- [4] E. LIBBERT, « *Planta* », vol. 50, p. 25 (1957).
- [4] E. LIBBERT, « *Planta* », vol. 50, p. 25 (1957).
- [5] F. TREZZI, « *Rend. Acc. Naz. Lincei* », Cl. Sc. Fis., serie VIII, vol. 25, p. 575 (1958).
- [6] N. P. KEFFORD, « *J. Expt. Bt.* », vol. 6, p. 129 (1955).
- [7] L. J. AUDUS e B. S. GUNNING, « *Physiol. Plant.* », vol. II, p. 685 (1958).

Zoologia (Anatomia). — *Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di Sepia officinalis* (*). Nota di PASQUALE GRAZIADEI, presentata (**) dal Socio A. PENSA.

Nel corso di precedenti studi (Graziadei 1958, 1959) ho preso in considerazione i rapporti interneuronici a livello del ganglio stellato di *Sepia officinalis*. Questo centro, che è in rapporto con la funzionalità del mantello, mi è parso ora particolarmente idoneo per lo studio di alcuni particolari della struttura delle cellule nervose nei Cefalopodi decapodi. Ho compiuto le presenti osservazioni in preparati allestiti con i metodi istologici comuni e soprattutto con varie tecniche di impregnazione argentea fra le quali il metodo originale di Golgi per l'apparato reticolare interno, il metodo di Bielschowsky-Gros ed il metodo di Bielschowsky-Palumbi per la dimostrazione delle neurofibrille.

I corpi cellulari o pirenofori degli elementi nervosi gangliari hanno aspetto piriforme con l'apice rivolto verso la zona centrale del ganglio occupata dal neuropilo; la porzione apicale si continua in un cospicuo ed unico prolungamento che penetra nel neuropilo stesso. Tale prolungamento conserva per lungo tratto i caratteri citologici del corpo cellulare senza assumere caratteri di neurite. Solo nella compagine del neuropilo, dal prolungamento si staccano parecchie arborizzazioni di carattere dendritico e questo si continua quindi in un vero neurite che, attraverso i nervi stellari, si distribuisce al mantello. Ciascuna cellula nervosa può conservare la propria individualità e dare origine ad un neurite di diametro normale; ma può anche darsi che più cellule si fondano fra loro mediante il loro prolungamento per formare un unico neurite concorrendo così alla formazione di fibre nervose di diametro gigantesco. Queste fibre furono descritte dallo Young (1936, 1939) ed in seguito da me (Graziadei 1958, 1959) lungo tutto il decorso della via motrice che presiede alla funzionalità del mantello. Fenomeni analoghi di fusione sinciziale di più cellule nervose, con la formazione di cilindrassi giganteschi, non sono soltanto localizzati ai centri che sono in rapporto con la motilità del mantello; come poteremo recentemente dimostrare (Graziadei 1959, 1960), la fusione di più cellule nervose, per formare neuriti giganti, si verifica anche in altri settori del somma di Cefalopodi decapodi, come ad esempio nel ganglio della ventosa del braccio sessile.

I pirenofori del ganglio stellato sono avvolti da capsule che formano attorno ad ognuno una teca provvista di numerosi nuclei. Questa teca è continua, per un certo tratto, avvolgendo il prolungamento della cellula ner-

(*) Lavoro eseguito nel Centro di studio della Anatomia del Sistema Nervoso dell'Università di Pavia (Direttore: prof. A. Pensa).

(**) Nella seduta del 9 aprile 1960.

vosa e dalla sua superficie interna si staccano sottili sepimenti che si addentrano anche profondamente nel corpo cellulare. Anche i vasi di ordine capillare, di cui lo strato cellulare è riccamente provvisto, possono penetrare direttamente entro il citoplasma della cellula nervosa.

Della struttura interna delle cellule nervose ho preso in particolare considerazione l'apparato reticolare interno del Golgi e la presenza di una eventuale struttura neurofibrillare. Per quanto riguarda l'apparato reticolare interno posso dire che esso è dimostrabile in tali cellule e che ha il vero carattere di reticolo quale fu descritto dal Golgi nelle cellule nervose dei Vertebrati (figg. 3, 4). La sua dimostrazione è condizionata da numerosi fattori, molti dei quali sfuggono alla nostra analisi; per questo gli aspetti tipici e completi sono scarsi ed il loro reperimento implica una paziente ricerca. Il reticolo occupa una zona piuttosto estesa del citoplasma, si dispone a corona attorno al nucleo, escludendo però sia la zona immediatamente iuxtanucleare sia la porzione più periferica del citoplasma. Questo reticolo si svolge in tutto lo spessore della cellula ed è formato da filamenti riccamente anastomizzati e ben distinti, continui ed elettivamente impregnati in nero dall'argento ridotto, quando la reazione è avvenuta in modo completo. Qualche volta il sistema dei filamenti lo si vede continuarsi dal pirenoforo nel suo prolungamento, cosa questa che non dovrebbe meravigliare quando si pensi che questo prolungamento mantiene il carattere di dendrite per lungo tratto e dà origine al neurite soltanto quando raggiunge il neuropilo. Tali filamenti, rilevabili nel prolungamento, piuttosto che anastomizzarsi a reticolo, tendono a decorrere longitudinalmente, raccogliersi in fascio e quindi fondersi per formare un cordoncino compatto man mano che si allontanano dal pirenoforo; in alcuni pirenofori, si risolvono in filamenti distinti che decorrono longitudinalmente specialmente nella parte superficiale di questi. Orbene, riportandoci alla conoscenza della struttura delle cellule nervose dei Vertebrati, si sarebbe quasi indotti a ritenere che questi particolari filamenti siano piuttosto espressione della struttura neurofibrillare che dell'apparato reticolare. D'altronde applicando il metodo all'argento ridotto ideato dal Golgi per la dimostrazione dell'apparato reticolare che gli altri metodi del Bielschowsky-Gros e Bielschowsky-Palumbi, notai spesso che in un singolo preparato sono reperibili cellule, anche vicine, in alcune delle quali prevale una struttura, in altre l'altra; per di più non di rado ottenni, in una singola cellula, la impregnazione, accanto ad un tipico apparato reticolare, di immagini che sembravano piuttosto riferibili alla struttura neurofibrillare (figg. 2, 3, 4). Altri particolari ho notato, dei quali ora dirò, che mi sembrano utili per la interpretazione di questi reperti. Importante è il fatto che tanto una struttura che l'altra è ben distinta e concreta soltanto in alcune cellule; accanto a queste molte altre hanno citoplasma omogeneo, altre presentano un vago ed irregolare addensamento del citoplasma in masse o zolle informi che, in altre cellule ancora sono più ordinate, più dense ed argentofile (fig. 1). Si possono inoltre trovare tutte le fasi di transizione da questi aspetti a quelli di una struttura trabecolare o spugnosa più distinta e più nettamente argen-

tofila (fig. 2) finalmente a quella reticolare oppure a quella fibrillare, l'una e l'altra struttura elettivamente impregnate dall'argento ridotto (figg. 3, 4). Questi particolari mi sembrano molto significativi nel senso che queste strutture, che la tecnica mette in rilievo in alcune cellule, devono essere ritenute non preesistenti come tali allo stato vitale, ma la espressione di particolari assestamenti, determinati dalle manipolazioni tecniche, in quel sistema colloidale complesso che è il citoplasma. Già nel 1934 il Pensa così descriveva i vari stadi della azione dei metodi tecnici specifici per la rivelazione dell'apparato reticolare interno del Golgi: *Da principio si ha un semplice addensamento sfumato, diffuso e irregolare che poi va accentuandosi a chiazze per dar luogo ad una specie di marezzatura che va concretandosi in un apparato d'aspetto spugnoso: questo si fa poi reticolare perché le trabecole di esso si retraggono e si trasformano in filamenti intrecciati ed anastomizzati nelle maglie dei quali rimangono impigliati i vacuoli*. Orbene parmi che i miei reperti siano non soltanto una conferma ed una ulteriore precisazione di queste vedute, per quanto riguarda l'apparato reticolare interno, ma che considerazioni analoghe siano anche estensibili alla struttura neurofibrillare del citoplasma nervoso. Fenomeni consimili a quelli da me ora illustrati sono stati precedentemente notati e descritti anche dal Borghesani (1943) in cellule nervose di Vertebrati.

Una volta entrati in questo ordine di idee, diventa anche facilmente comprensibile come si abbia talvolta la rivelazione di strutture che sono in parte riferibili all'apparato reticolare ed in parte all'apparato neurofibrillare oppure che hanno carattere indeciso per la loro identificazione. Una consimile condizione di cose l'ha incontrata il Pensa studiando i rapporti tra apparato reticolare interno e condrioma nella cellula pancreatica esocrina. Egli così si è espresso (1919-1920): *Durante la iperattività funzionale secretiva della cellula pancreatica si verifica una compenetrazione fra condrioma ed apparato reticolare tale da rendere difficile distinguere gli elementi costitutivi avvenendo scambi di sostanza fra i colloidi che compongono quelle che appaiono, allo stato di riposo, come due formazioni distinte*.

Che poi con la microscopia elettronica appaiano, come è noto, immagini strutturali non del tutto corrispondenti a quelle che vengono rivelate con le tecniche comuni e che io stesso ho applicate, non è in contrasto anzi è un argomento pur esso in favore del concetto che, qualunque sia il metodo impiegato, il risultato, e mi riferisco in particolar modo all'apparato reticolare interno, è pur sempre la separazione, determinata in un sistema colloidale complesso quale è il citoplasma, di una fase più densa da una meno densa o liquida che la tecnica impiegata per il microscopio luce evidenzia quale un reticolo e la tecnica elettronica invece quale un complesso di lamelle e granuli submicroscopici (fase densa) commisti a vacuoli (fase meno densa o liquida).

Se la disposizione a reticolo dell'apparato reticolare interno di Golgi, data da filamenti anastomizzati ed intrecciati, è la più rispondente alla descrizione classica e primitiva e tale mi è riuscito ora di dimostrarla in molti

elle cellule dei gangli di Cefalopodi, in altre cellule però di uno stesso ganglio potei notare anche altre disposizioni consimili a quelle che furono ritirate e descritte da altri ricercatori (Pensa) in cellule nervose di Vertebrati che ebbero la loro importanza, come l'hanno attualmente queste delle cellule dei Cefalopodi, per attribuire il significato di gel reticolare all'apparato stesso; hanno anche importanza per valutare l'equivalenza dei reperti ottenuti mediante la tecnica comune ed il microscopio luce con quelli ottenuti mediante la microscopia elettronica. Infatti non mancano casi nei quali l'apparato, invece di presentarsi in forma di reticolo, si presenta risolto in particelle aventi forma di filamenti interrotti, di granuli, di formazioni anulari delimitanti vacuoli. Si tratta di immagini che hanno la più netta corrispondenza con quei sistemi di granuli, di lamelle, di lacune o vacuoli e di microvescicole che la microscopia elettronica descrive nel cosiddetto campo del Golgi. È specialmente impressionante tale equivalenza nei preparati eseguiti con le tecniche da me impiegate ed osservati col microscopio luce, quando, come avviene in alcune cellule, l'apparato è particolarmente addensato, ma riesce con mezzi ottici adatti a risolverne la costituzione in filamenti, lacune, granuli e vacuoli d'ordine di grandezza che raggiunge quello delle immagini equivalenti che la microscopia elettronica riferisce all'apparato reticolare interno del Golgi (figura ultima della Tavola).

BIBLIOGRAFIA.

- ORGHESE E., *Ancora a proposito di lacunoma, vacuoma, apparato reticolare interno del Golgi*, «Monit. Zool. It.», 54, 51-59 (1943).
- GRAZIADEI P., *Contributo alla conoscenza delle connessioni interneuroniche nel ganglio stellato di Sepia officinalis*, «Rend. Acc. Naz. Lincei», Cl. Sc. fis., mat. nat., serie VIII, 24, 557-559 (1958).
- GRAZIADEI P., *Contribution à la connaissance des connexions interneuronales dans le ganglion étoilé de Sepia officinalis*, «Acta Anat.», 36, 1-19 (1959).
- GRAZIADEI P., *Nouvelles données sur le système nerveux de la ventouse du bras sessile de Loligo vulgaris*, «Acta Anat.», 40, 231-248 (1960).
- GRAZIADEI P., *Ricerche sul sistema nervoso di Molluschi Cefalopodi*, «Boll. di Zool.», 26, 159-171 (1959).
- PENSA A., *Osservazioni di morfologia e biologia cellulare (La cellula pancreatica esocrina)*, «Monit. Zool. It.», 30, 181-198 (1919).
- PENSA A., *Osservazioni e considerazioni sulla struttura della cellula*, «Boll. Soc. Med.», Parma, Anno VIII, fasc. I, 1920.
- PENSA A., *Vacuoma e apparato reticolare interno*, «Monit. Zool. It.», suppl. al 45, 44-54 (1934).
- WILSON J. Z., *The giant nerve fibres and epistellar body of Cephalopods*, «Quart. J. micr. Sc.», 78, 367-386 (1935-36).
- WILSON J. Z., *Fused neurons and synaptic contacts in the giant nerve fibres of Cephalopods*, «Phil. Trans.», 229, 465-502 (1939).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Varie fasi della rivelazione dell'apparato reticolare interno del Golgi con la tecnica della riduzione argentea.

Fig. 1. - Stadio iniziale di gelificazione in masse irregolari senza netta limitazione.

Fig. 2. - Stadio trabecolare.

Figg. 3, 4. - Stadio reticolare.

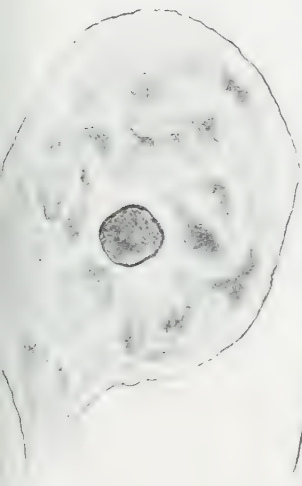


Fig. 1

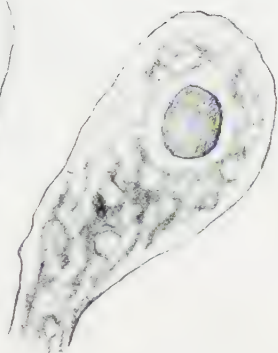


Fig. 2



Fig. 3

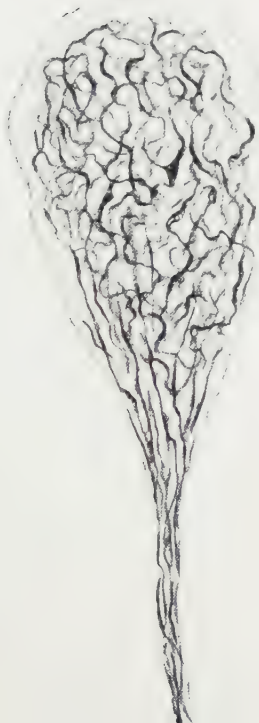


Fig. 5



Embriologia. — *Sviluppo e differenziamento delle gonadi in girini di Rana dalmatina ipofisectomizzati* ^(*). Nota di ARMANDO SABBADIN, presentata ^(**) dal Corrisp. U. D'ANCONA.

Nelle «razze indifferenziate» e «semidifferenziate» degli Anfibi, la coincidenza dell'inversione sessuale spontanea dei maschi genetici con il periodo della metamorfosi pare non del tutto fortuita, e ripropone così sotto un nuovo aspetto la questione dell'influenza dell'apparato endocrino, che governa la metamorfosi, sullo sviluppo e il differenziamento delle gonadi. In effetti, mentre gli esperimenti di ipofisectomia e di tiroidectomia condotti su molte specie sembrano avere chiaramente dimostrato che il complesso tiroide-ipofisi non influenza la gonadogenesi e il differenziamento sessuale diretto delle «razze differenziate», l'anticipo della metamorfosi provocato dalla somministrazione di ormoni ipofisari determina nelle razze indifferenziate e semi-indifferenziate anche un anticipo del differenziamento sessuale definitivo dei maschi genetici, con abbreviazione o eliminazione della fase di femminilità (PUCKETT in *Rana catesbeiana*, HANAOKA in *Hynobius retardatus*, LEPORI in *Rana dalmatina* ⁽¹⁾). Parallelamente, quando la metamorfosi viene impedita o bloccata, si verifica anche un ritardo del differenziamento maschile (CHANG in *Bufo americanus* ipofisectomizzato, Sabbadin e Bertin in *Rana dalmatina* trattata con sostanze antitiroidee ⁽²⁾).

Nei girini di *Rana dalmatina* allevati in soluzione di metiltiouracile si osservava un rallentamento dello sviluppo nella seconda parte della vita larvale, finché esso veniva definitivamente bloccato all'ultimo stadio pre-metamorfico (stadio 49 di Cambar e Marrot, corrispondente allo stadio 29-30 di Witschi ⁽³⁾). Di pari passo veniva ritardata l'inversione spontanea dei ma-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia e Anatomia comparata della Università di Padova, con un contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) W. O. PUCKETT, *Some reactions of the gonads of Rana catesbeiana tadpoles to injections of mammalian hormonal substances*, «J. exp. Zool.», 81, 43 (1939); *Some effects of crystalline sex hormones on the differentiation of the gonads of an undifferentiated race of Rana catesbeiana tadpoles*, «J. exp. Zool.», 84, 39 (1940); K. HANAOKA, *Modification of sex in a salamander, Hynobius retardatus, induced by the implantation of testis and hypophysis*, «Jap. Zool.», 8, 255 (1939); N. G. LEPORI, *Sull'azione della follicolina e altri ormoni sterolici nei processi di differenziamento indotto del sesso nei Vertebrati inferiori*, «Mon. Zool. It.», 55, 104 (1946).

(2) C. Y. CHANG, *Hormonal influence on sex differentiation in the toad, Bufo americanus*, «Anat. Rec.», 123, 467 (1955); A. SABBADIN e A. BERTIN, *Sviluppo delle gonadi e differenziamento sessuale in girini di Rana dalmatina (razza indifferenziata) allevati in soluzione di metiltiouracile*, «Arch. Zool. It.», 41, 215 (1956).

(3) R. CAMBAR e Br. MARROT, *Table chronologique du développement de la grenouille léopoldine (Rana dalmatina Bon.)*, «Bull. Biol. France et Belg.», 88, 168 (1954); E. WITSCHI, *Development of Vertebrates*, W. B. Saunders Co., Philadelphia 1956.

schì genetici, a causa del ritardo di quella proliferazione di medulla che verificandosi nei controlli all'epoca della metamorfosi, avvia e dirige l'invaginazione stessa. Negli animali della serie sperimentale essa aveva luogo non prima del raggiungimento dello stadio 49, lasciando così intravedere una certa dipendenza del differenziamento sessuale da quello somatico.

Per un'ulteriore analisi del fenomeno, era necessario studiarlo su larve il cui sviluppo fosse stato bloccato a stadi anteriori. A questo scopo nella primavera del 1958 un lotto di girini della stessa specie furono ipofisectomizzati e qui si riferisce in via preliminare sullo sviluppo e il differenziamento delle loro gonadi.

Nel frattempo (1959) è uscito uno studio di Yoshikura⁽⁴⁾ sugli effetti dell'ipofisectomia sul differenziamento sessuale in *Rana japonica*. Gli animali di controllo presentano un differenziamento sessuale diretto, ma assai tardivo. Anche in questo caso negli ipofisectomizzati si osserva un ritardo nella penetrazione della medulla necessaria per il differenziamento maschile, ritardo che in alcuni casi sembra far comparire nei maschi genetici una forma di femminilità che manca nei controlli.

Per il nostro esperimento furono usati embrioni di due diverse ovature, ognuna delle quali fornì una serie di animali di controllo e una serie sperimentale. L'ipofisectomia fu eseguita con la tecnica usuale allo stadio di girino a bottoni codale. Per l'allestimento delle serie sperimentali furono scelti solo quegli animali operati che presentavano il noto fenomeno dell'albinismo. Gli allevamenti furono eseguiti in stanza termostatica a 18°. Un gruppo di animali di controllo e ipofisectomizzati di pari età furono fissati ai vari stadi della vita larvale. Due altri lotti di controllo, composti rispettivamente di 30 e 36 animali furono lasciati metamorfosare e le ranette furono fissate nei gruppi, ad epoche diverse fino a tre mesi dopo la metamorfosi. Questa nei due serie si completò rispettivamente nello spazio di 12 e 13 giorni, entro limiti di età di 57-69 e 51-64 giorni dalla schiusa. Gruppi di animali ipofisectomizzati furono fissati alla fine della metamorfosi della rispettiva serie di controllo e ad epoche diverse a partire da tale data, fino a tre mesi dopo.

Ad eccezione di 6 che giunsero al termine della vita larvale e da considerarsi pertanto come solo parzialmente ipofisectomizzati, gli altri animali operati si arrestarono agli stadi di sviluppo 45-47 di Cambar e Marrot (stadi 26-27 di Witschi). Su tre di essi, degli stadi 45 e 47, fissati alla fine dell'esperimento e scelti come campione, è stato eseguito il controllo istologico dell'operazione e in tutti e tre è stata constatata la totale assenza dei lobi intermedio e ghiandolare dell'ipofisi. Anche lo studio del differenziamento sessuale è stato eseguito incompletamente, ma i principali risultati dell'esperimento appaiono già sufficientemente delineati.

(4) M. YOSHIKURA, *The action of the pituitary in sex differentiation and sex reversal in Amphibians*. - I, *Sex differentiation of hypophysectomized frog larvae*, «Kumamoto J. Science», Ser. B., Sec. 2, 4, 46 (1959).

Le tappe più significative dello sviluppo e del differenziamento sessuale nella serie di controllo possono essere così riassunte:

allo stadio 45 tutti i girini hanno gonadi di aspetto femminile, nelle quali una parte degli ovociti hanno iniziato la profase della prima divisione maturativa ed è in corso di formazione la cavità ovarica secondaria;

agli stadi 46-48 la profase maturativa ha raggiunto la massima estensione, interessando la maggioranza dei gonociti, e la cavità ovarica ha assunto l'aspetto definitivo. Ancora non è possibile riconoscere il sesso genetico;

allo stadio 49 (verso la fine della vita larvale) parte degli individui hanno gonadi del tipo ora descritto; altri presentano ovociti in secondo periodo di accrescimento così numerosi come non si riscontrano mai nei maschi genetici all'inizio dell'inversione, e vanno pertanto considerati femmine genetiche; altri infine presentano una regione corticale meno florida, con una tendenza dei gonociti in riposo a spostarsi verso il rivestimento medullare della tasca ovarica, e questi vanno classificati come probabili maschi genetici prossimi all'inversione sessuale;

alla fine della metamorfosi e più tardi il sesso genetico si lascia generalmente riconoscere già alla semplice ispezione delle gonadi al microscopio da dissezione. Nelle femmine è da segnalare il progressivo aumento volumetrico degli ovociti in secondo periodo di accrescimento e la presenza degli ovidotti, negli individui più vecchi fissati tre mesi dopo la metamorfosi. Nei maschi genetici fissati alla metamorfosi o 15-30 giorni dopo la metamorfosi, si possono sorprendere fasi diverse dell'inversione delle ovaie a testicoli (proliferazione del tessuto medullare - penetrazione in esso dei primi gonociti - equilibrio quantitativo fra strutture maschili e femminili - prevalenza delle prime sulle seconde - ultimi resti femminili in gonadi di aspetto ormai testicolare tipico). Alla metamorfosi, di 6 maschi genetici esaminati, uno è da considerare come tale solo in base al deficiente sviluppo della regione corticale; gli altri 5 sono ancora all'inizio della inversione. A 15 giorni dalla metamorfosi i 3 maschi studiati si trovano in fase avanzata d'inversione. A 30 giorni dalla metamorfosi, su 7 maschi genetici, 3 non presentano alcun residuo femminile e gli altri sono alla fine dell'inversione. A 3 mesi dalla metamorfosi i testicoli hanno ormai una struttura evoluta a tubuli seminali con *rete testis* in via di sviluppo.

Negli animali ipofisectomizzati il differenziamento sessuale femminile decorre parallelamente a quello dei controlli di pari età. Gli ovociti in secondo periodo di accrescimento raggiungono dimensioni in genere leggermente superiori a quelle dei controlli. In queste femmine ipofisectomizzate non si sviluppano peraltro gli ovidotti, nota conseguenza dell'operazione.

Più interessante l'evoluzione della struttura delle gonadi dei maschi genetici. I fenomeni osservati, più notevoli, sono i seguenti:

a) fino alla fine dell'esperimento, cioè 3 mesi dopo il completamento della metamorfosi nelle serie di controllo, si incontrano animali degli stadi 45-47 con gonadi femminili con numero massimo di ovociti in primo periodo

di accrescimento e con ovociti in secondo periodo di accrescimento totalmente assenti o in numero minimo e con cavità ovarica di aspetto definitivo. Queste gonadi sono comparabili a quelle dei controlli degli stadi 47-48, rispetto alle quali sono molto più voluminose. Questi individui vanno tuttavia considerati sicuramente maschi genetici dato che le femmine presentano ovaie assai più differenziate;

b) in una parte degli individui fissati ad epoche diverse, dalla fine della metamorfosi dei controlli a 2 mesi da essa, si osserva una degenerazione più o meno spinta degli ovociti in primo periodo di accrescimento, specialmente nella parte centrale delle gonadi, ove la struttura ritorna quella di ovaie più giovani con solo pochi ovociti in meiosi e abbondanza di gonociti in riposo;

c) finalmente, in alcuni individui fra i più vecchi (uno fissato 60 giorni e tre 90 giorni dopo la fine della metamorfosi dei controlli) alla intensa distruzione degli ovociti in primo periodo di accrescimento, che si conservano quasi solo alle estremità delle gonadi, si accompagna una parziale riorganizzazione in senso testicolare della regione corticale. Il rivestimento midollare della tasca ovarica rivela improvvisamente poteri mascolinizanti, attirando una parte dei gonociti in riposo che si dispongono a corona in corrispondenza di esso, singolarmente isolati entro un proprio involucro follicolare. In proporzioni minori un simile fatto si verifica anche in una parte degli individui delle serie normali in prossimità della metamorfosi e, come indizio di un primo avvio all'inversione sessuale, ad esso è stato attribuito valore di carattere diagnostico precoce del sesso genetico maschile (Sabbadin ⁽⁵⁾). In 2 individui più vecchi di questo gruppo la regione corticale delle gonadi in alcuni tratti assume una struttura testicolare non solo nello strato più interno, ma in tutto il suo spessore. Tale struttura contrasta nettamente con l'aspetto ovarico delle gonadi, in cui manca del tutto quella proliferazione di medulla che nel differenziamento normale dirige l'inversione sessuale, e con la struttura femminile delle estremità delle gonadi stesse;

d) accanto a questi maschi genetici degli stadi di sviluppo 45-47, sono stati esaminati 4 individui che avevano raggiunto lo stadio 49, nei quali l'asportazione dell'ipofisi è stata certamente incompleta, fissati 45-60 giorni dopo la fine della metamorfosi dei controlli. Mentre in uno di essi le gonadi hanno struttura paragonabile a quella degli individui del gruppo *b)*, degli altri 3, uno presenta testicoli normali senza residui femminili, un altro ha testicoli alla fine dell'inversione e l'ultimo presenta una evidente cospicua proliferazione di medulla in gonadi già colpite dalla degenerazione degli ovociti.

Dalla descrizione che precede risultano alcuni fatti che saranno più ampiamente discussi nel lavoro definitivo:

(5) A. SABBADIN, *Studio morfologico e quantitativo sullo sviluppo delle gonadi di una razza indifferenziata di Rana dalmatina. Considerazioni intorno al differenziamento sessuale degli Anfibii Anuri*. « Arch. Zool. It. », 36, 167 (1951).

1° l'iniziale sviluppo femminile delle gonadi, comune a tutti gli individui delle razze indifferenziate, negli individui ipofisectomizzati decorre normalmente e con lo stesso ritmo come nei controlli;

2° il differenziamento definitivo delle femmine genetiche decorre parallelamente a quello dei controlli di pari età, rendendosi del tutto indipendente dal differenziamento somatico, se non fosse per il mancato sviluppo degli ovidotti;

3° i maschi genetici conservano gonadi femminili normali per un tempo assai più lungo che i controlli. La struttura femminile tuttavia non progredisce oltre i limiti di evoluzione riscontrabili in quest'ultimi. Gli oociti entrati nella profase della prima divisione maturativa, incapaci di iniziare il secondo periodo di accrescimento, finiscono con il degenerare;

4° nei girini ipofisectomizzati, seguiti nello sviluppo fino a 3 mesi dopo la fine della metamorfosi dei rispettivi controlli, si svolge al massimo solo una parziale inversione sessuale ad opera della medulla residua delle ovaie, nella quale si ridesta improvvisamente un'attività mascolinizzante in grado di determinare una parziale riorganizzazione in senso testicolare della regione corticale. Le gonadi conservano tuttavia aspetto prevalentemente femminile per il permanere della cavità ovarica, a causa della mancanza di quella proliferazione medullare che dovrebbe controllare l'inversione sessuale e l'acquisizione della definitiva struttura maschile. È dubbio se, e fino a che grado, la mancata proliferazione della medulla dipenda dal inefficiente sviluppo dell'interrenale, caratteristico dei girini ipofisectomizzati. La presenza di tale proliferazione, e la conseguente completa inversione sessuale, nei girini solo parzialmente ipofisectomizzati, giunti alla fine dello sviluppo larvale, sembra dimostrare, a conferma di quanto precedentemente visto nei girini trattati con antitiroidei, che essa è legata al raggiungimento di un determinato stadio di differenziamento fisiologico che per *Rana dalmatina* corrisponde approssimativamente allo stadio 49 di Cambar Marrot, che precede immediatamente il periodo critico della metamorfosi, cioè l'emissione degli arti anteriori.

Antropologia. — *Il nuovo modello del « Malachistometro ».* Nota di VENERANDO CORRENTI, presentata (*) dal Socio S. SERGI.

Gli argomenti riguardanti l'antropologia delle parti molli ed i problemi tecnici connessi con la rilevazione antropometrica delle loro dimensioni avevano destato il mio interesse già intorno al 1945, quando rivolsi, più particolarmente, la attenzione alla possibilità di studiare le variazioni dello spessore del pannicolo adiposo sottocutaneo — in sedi anatomiche diverse — in funzione della sua più o meno pronta partecipazione ai processi metabolici dell'organismo.

Ma per attuare la ricerca era prima necessario risolvere il problema tecnico consistente nella precisione e nella obiettività con le quali si doveva procedere per ottenere dati attendibili e comparabili che, trattandosi di un tessuto comprimibile, sarebbero risultati tali solo se rilevati a pressione costante.

Per soddisfare queste esigenze, dopo aver preso cognizione dall'esame della letteratura che tali dati fino ad allora erano stati rilevati usando comuni compassi di spessore ed esercitando una pressione che rimaneva affidata alla subiettiva sensibilità barestesica dell'osservatore, decisi di apportare alcune sostanziali modifiche ad un calibro di precisione usato dai tecnici meccanici ed ottenni così uno strumento misuratore a pressione costante rispondente bene al mio scopo che chiamai misuratore dei tessuti molli o « *Malachistometro* » (1947).

Il Malachistometro fu da me usato prima su bambini eutrofici e distrofici (1947), poi su soggetti di 7 anni per studiarne lo stato di nutrizione (1950, 1951, 1952), poi su fanciulli diabetici (1955), su un campione rappresentativo di una popolazione appartenente a zona depressa (1957), su giovani sportivi (1960), ecc.

Nel condurre queste ricerche avevo rilevato l'opportunità di disporre di un apparecchio che fornisse anche la possibilità di rilevare lo spessore a determinate pressioni costanti di diverso grado.

Intanto, dal 1947 ad oggi, è andata diventando sempre più ricca la letteratura internazionale sullo studio delle variazioni dello spessore del pannicolo adiposo sottocutaneo e sui metodi per la sua rilevazione.

Sull'argomento, naturalmente, non sono mancate discussioni e non si è ancora giunti alla standardizzazione di un metodo ma soltanto alla enunciazione dei requisiti che dovrebbe avere lo strumento usato e delle manualità tecniche con le quali eseguire la rilevazione.

Per tutte queste considerazioni ritengo di dover dare notizia del nuovo modello del Malachistometro da me ideato e fatto recentemente costruire.

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

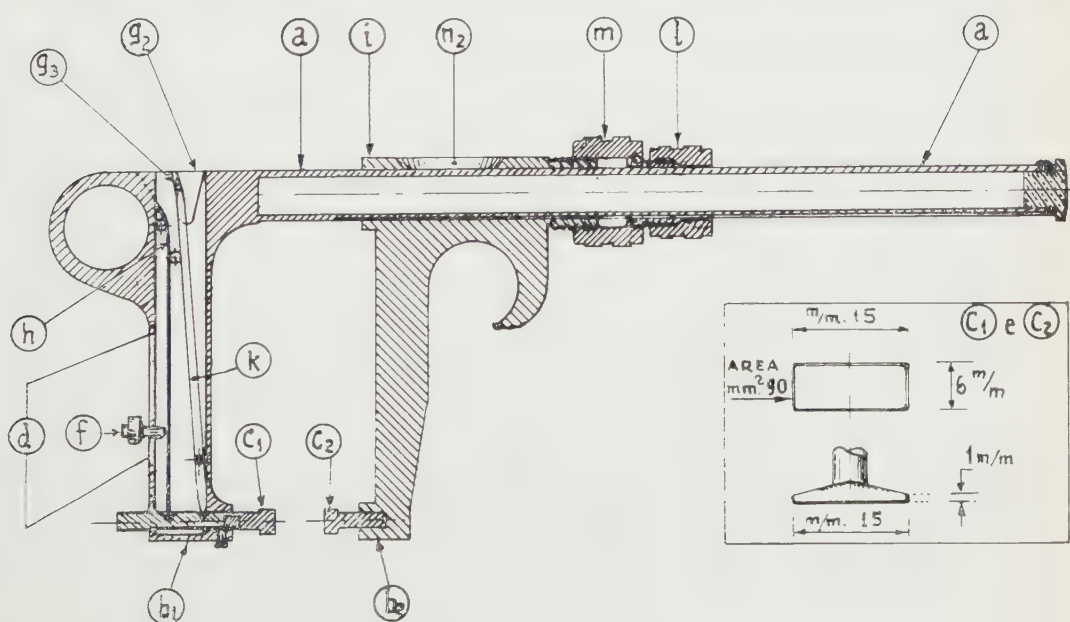
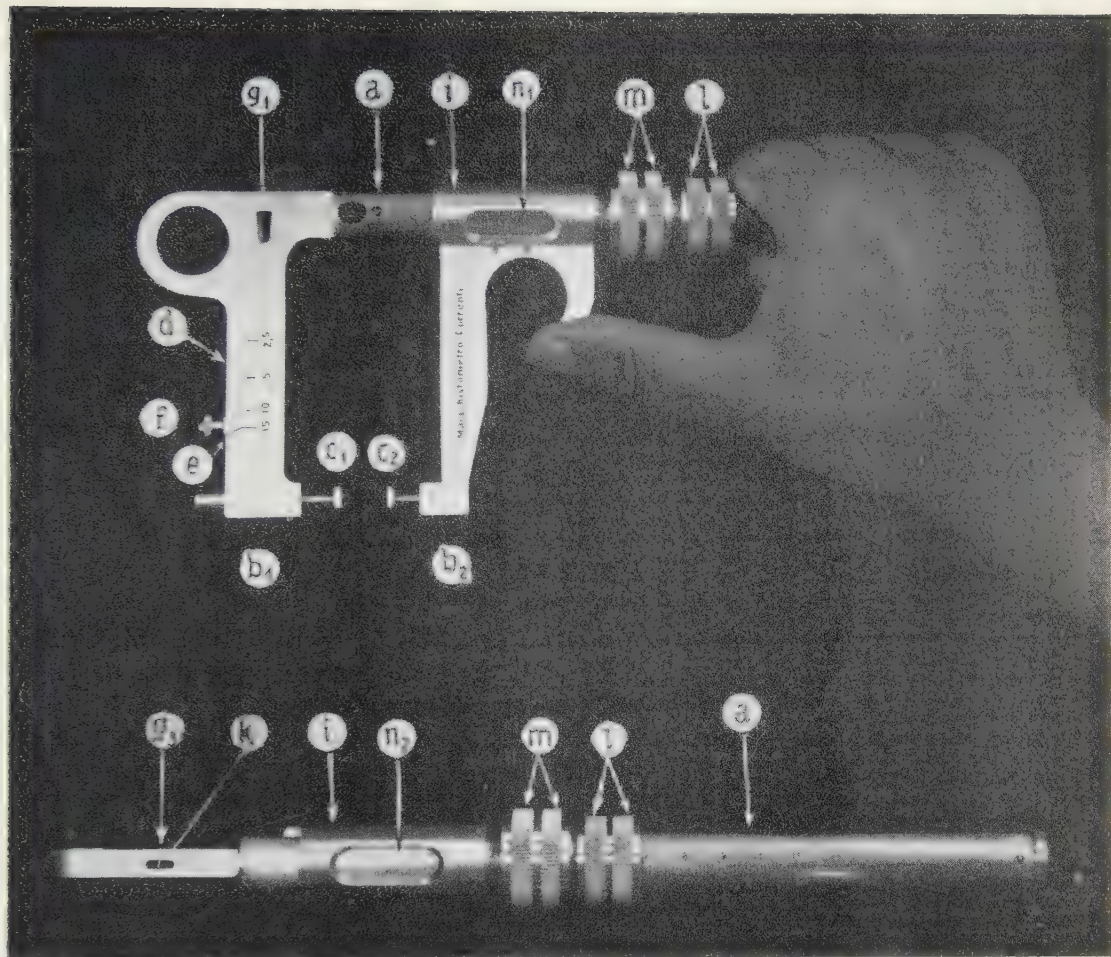


Fig. 1.

L'apparecchio, che complessivamente ha la forma di un comune calibro a scorrimento, è costruito in duralluminio e consta (ved. figura) di un'asta tubolare graduata (a) che porta due branche parallele tra loro di cui una fissa (b_1) ed una scorrevole (b_2).

La *branca fissa*, alla sua estremità libera avvolge a manicotto il pistone di una *placchetta* mobile (c_1) in acciaio inossidabile, di forma rettangolare, con margini ed angoli leggermente smussati, di mm 15×6 e quindi con una superficie di compressione di mm² 90; il pistone della placchetta scorre entro l'estremità della branca vincendo la resistenza di una molla.

Sul margine esterno della branca fissa è una finestra (d), lungo la quale scorre un indice (e) munito di vite di arresto (f) per la quale sono segnate quattro posizioni che corrispondono alle quattro pressioni costanti prescelte per le varie possibilità di uso dell'apparecchio; sulla faccia anteriore della branca sono indicate le quattro posizioni dell'indice (e) corrispondenti alle pressioni di 2,5-5-10-15 g/mm².

Sulle facce anteriore e posteriore e sul margine superiore della branca fissa si trovano tre fori di spia (g_1, g_2, g_3), tra loro corrispondenti, ciascuno dei quali porta segnata una linea di fede con la quale, al momento della lettura, deve coincidere quella segnata sulla leva-indice della pressione.

La branca fissa contiene nel suo spessore il congegno per le pressioni costanti; esso è costituito da una molla (h) facente resistenza contro il pistone della placchetta c_1 , pistone collegato con una leva indice (k) sulla cui estremità superiore, visibile contemporaneamente nei tre fori g_1, g_2, g_3 , è incisa una linea di fede che deve allinearsi con quelle dei tre detti fori quando la pressione esercitata dall'operatore ha raggiunto il grado determinato dalla posizione dell'indice e .

La *branca mobile* (b_2) fa corpo con un *corsoio* (i) che scorre lungo l'asta tubolare graduata; all'estremità libera della branca è fissata una *placchetta* (c_2) in tutto identica a quella c_1 .

Il corsoio è munito di un *anello distale*, a vite (l) che serve a fissare la branca mobile e di un *anello prossimale* (m) che fa compiere alla stessa branca spostamenti micrometrici per realizzare la più perfetta coincidenza tra le linee di fede.

Sul corsoio, inoltre, sono tre ampie feritoie (n_1, n_2, n_3) sui cui margini è riportato un nonio al decimo di millimetro; la posizione di tali feritoie intorno all'asta graduata è tale da consentire facilmente la lettura in qualsiasi posizione dell'apparecchio.

L'apparecchio serve per la misurazione delle più varie parti molli del corpo con metodo assolutamente obiettivo e costituisce un nuovo sussidio di tecnica antropometrica.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.

- CORRENTI V., *Il « Malachistometro »*, « Rivista di Antropologia », vol. XXXV (1947).
 CORRENTI V., *Lo spessore del pannicolo adiposo sottocutaneo in eutrofici e distrofici dei primi 30 mesi di vita*. Parti I-II-III-IV, « Quaderni della Nutrizione », vol. XI e XIII (1950 e 1953).

- CORRENTI V., *Contributi antropometrici alla valutazione dello stato di nutrizione*, « Quaderni della Nutrizione », vol. XI (1950).
- CORRENTI V., *Alcune nuove ricerche sull'accrescimento*, « La Ricerca Scientifica », 21, 1 (1951).
- CORRENTI V., *Sulla valutazione dello stato di nutrizione*, « Annali della Sanità Pubblica », vol. XIII, fasc. III (1952).
- CORRENTI V., *L'auxométrie de l'enfant diabétique*, Atti Troisièmes Journées de Dietétique, Suppl. « Ricerca Scientifica », 27 (1955-57).
- CORRENTI V., *Sulle variazioni dello spessore del pannicolo adiposo sottocutaneo*, « La Ricerca Scientifica » 27, 11 (1957).
- CORRENTI V., *Untersuchungen über die Somatologie der Sportler*, « Zeitschrift für Anthropologie und Morphologie », Band 51 (1960).

Fisiologia. — *Forma e parametri degli elettrogrammi registrati dalla parete ventricolare del cuore di Coniglio* ⁽¹⁾. Nota di GIAN CARLO AGNOLI ed EDELWEISS COTTI, presentata ^(**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Nel corso di ricerche effettuate mediante la derivazione monopolare dell'attività elettrica dal miocardio ventricolare del cuore isolato di Coniglio, abbiamo osservato che tale attività si palesa con aspetto differente secondo la profondità della sede esplorata [Agnoli e Cotti ⁽¹⁾]. Le variazioni di potenziale registrate hanno una forma difasica nel terzo interno della parete ventricolare, un aspetto trifasico nella parte più interna del terzo medio e uno tetrafasico nei rimanenti territori: in condizioni di derivazione particolarmente favorevoli è possibile cogliere il passaggio graduale dall'uno all'altro tipo di attività registrata. Nei territori miocardici compresi entro i tratti di parete da cui si derivano oscillazioni polifasiche di uno stesso tipo morfologico, si nota inoltre che i parametri e quindi la forma delle singole onde componenti variano col variare della sede esplorata, nel modo seguente.

Come risulta dalle precedenti ricerche, i tracciati registrati per derivazione successiva da territori situati nel terzo interno della parete e posti via via più profondamente rispetto alla superficie endocardica, pur conservando un aspetto difasico, manifestano una variazione progressiva dei parametri del secondo e del terzo tratto del fronte dell'onda negativa: il secondo tratto palesa un aumento della durata e il terzo, che perciò s'inizia sempre più tardivamente, presenta un aumento progressivo del voltaggio massimo, della durata e della pendenza. Conforme alle ricerche da noi attuate a fine di analizzare il significato delle singole onde dell'elettrogramma monopolare, ricerche da cui risulta che l'inizio del terzo tratto del fronte dell'onda negativa segnala, nelle rispettive sedi di derivazione, l'inizio della depolarizzazione locale, è possibile riconoscere che il senso in cui i parametri di tale tratto aumentano progressivamente è, rispetto alle superfici naturali del ventricolo, quello medesimo di propagazione dell'eccitamento.

L'elettrogramma che si registra per derivazione dal terzo esterno e dalla parte più esterna del terzo medio della parete ventricolare è contraddistinto dalla presenza di quattro deflessioni di segno alternativamente opposto, delle quali la 1^a è negativa e la 3^a è la più ampia. Le ricerche che formano oggetto di questa Nota hanno dato evidenza alle variazioni dei parametri delle singole onde che compongono l'elettrogramma tetrafasico.

(*) Lavoro eseguito, col sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, negl'Istituti di Fisiologia umana e di Clinica medica generale dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) G. C. AGNOLI ed E. COTTI, «Rend. Acc. naz. Lincei», Cl. Sci. fis., mat. nat., ser. 8^a, questo volume (1960).

Lungo i tratti di parete esplorata dai quali si deriva un elettrogramma di tale forma, ciascuna onda palesa una variazione progressiva di voltaggio; per altro il senso in cui, rispetto alle superfici naturali del ventricolo, l'ampiezza della 1^a deflessione viene diminuendo è quello medesimo in cui si osserva l'aumento di voltaggio della 2^a e della 3^a onda. Giova notare inoltre che dalla sede d'introduzione dell'ago polipolare dipende il senso in cui si manifesta la diminuzione di ampiezza della 1^a deflessione, e quindi l'aumento della 2^a e della 3^a: nella parete corrispondente alla superficie antero-laterale del ventricolo sinistro, la 1^a deflessione diminuisce il più delle volte in senso endo-epicardico, assai raramente in senso epi-endocardico; in prossimità del setto le due possibilità si ritrovano presso che con uguale frequenza. Per ciò che riguarda la 4^a onda del tracciato monopolare, abbiamo notato solo variazioni di ampiezza del tutto irregolari.

Delle prime tre onde riteniamo utile fare presenti, nell'aspetto quantitativo, le successive variazioni di voltaggio e di pendenza. A fine di poter escludere eventuali variazioni del voltaggio massimo nel tempo, la registrazione dalla sede corrispondente a tale voltaggio veniva effettuata più volte nel corso dell'esperimento. 1° L'ampiezza massima della 1^a deflessione, di polarità negativa, varia da 1,1 a 3,1 mV (valore medio 2 mV), la sua pendenza da 100 a 240 μ V/msec (valore medio 170 μ V/msec) e la durata del suo fronte da 11 a 13 msec (valore medio 12 msec.) A partire dalla sede di derivazione della massima ampiezza di potenziale, mentre la durata del fronte d'onda rimane costante, il suo voltaggio diminuisce progressivamente: a 0,5 mm, da detta sede è in media l'89% di quello massimo; a 1 mm, l'82%; a 1,5 mm, il 76%; a 2 mm, il 71%. Si noti che le variazioni di voltaggio calcolate presentano, nei diversi esperimenti, differenze assai scarse. Poiché la durata del fronte d'onda rimane costante, i valori percentuali ora riferiti corrispondono anche alle variazioni della pendenza. 2° Il voltaggio massimo della 2^a deflessione, di polarità positiva, varia da 1 a 3,3 mV (valore medio 1,8 mV), la sua pendenza da 190 a 560 μ V/msec (valore medio 320 μ V/msec) e la durata del suo fronte da 5,5 a 6 msec (valore medio 5,8 msec). Allontanandosi dalla sede in cui i parametri dell'onda positiva presentano tali valori, si osserva una progressiva diminuzione dell'ampiezza, della durata del fronte d'onda e della pendenza: le variazioni riscontrate sono notevolmente diverse da esperimento a esperimento. Esprimendo i valori di ampiezza e pendenza in percento di quelli massimi rispettivi, si riscontra quanto segue: a 0,5 mm dalla sede suindicata il voltaggio varia da 75 a 84 (valore medio 78), la pendenza da 89 a 92 (valore medio 91); a 1 mm il voltaggio da 37 a 58 (valore medio 46), la pendenza da 56 a 73 (valore medio 67); a 1,5 mm il voltaggio da 16 a 33 (valore medio 25), la pendenza da 45 a 61 (valore medio 53); a 2 mm il voltaggio da 5 a 21 (valore medio 14), la pendenza da 40 a 50 (valore medio 45). 3° La 3^a deflessione è la più ampia del tracciato e di polarità negativa: l'ampiezza massima di tale onda varia da 1,2 a 4,9 mV (valore medio 2,6 mV), la sua pendenza da 400 a 900 μ V/msec (valore medio 650 μ V/msec) e la durata del suo fronte da 3 a 5,5 msec (valore medio 4 msec). Allonta-

nandosi dalla sede in cui i parametri della deflessione presentano tali valori, si riscontra una diminuzione dell'ampiezza, della durata del fronte d'onda e della pendenza: anche per quest'onda giova notare che le variazioni osservate sono notevolmente diverse da esperimento a esperimento. Esprimendo i valori di voltaggio e di pendenza sempre in percento di quelli massimi rispettivi, si nota quanto segue: a 0,5 mm dalla sede suindicata, il voltaggio varia da 75 a 86 (valore medio 81), la pendenza da 65 a 100 (valore medio 77); a 1 mm il voltaggio da 56 a 70 (valore medio 63), la pendenza da 45 a 90 (valore medio 66); a 1,5 mm il voltaggio da 43 a 62 (valore medio 52), la pendenza da 35 a 83 (valore medio 45); a 2 mm il voltaggio da 34 a 58 (valore medio 47), la pendenza da 30 a 78 (valore medio 52).

L'esame comparativo degli elettrogrammi registrati dai territori appartenenti al terzo esterno e alla parte più esterna del terzo medio della parete dimostra che: la 1^a deflessione s'inizia simultaneamente e presenta uguale durata nelle differenti sedi di derivazione; la 2^a deflessione s'inizia anch'essa simultaneamente nelle diverse sedi esplorate e presenta una durata che aumenta progressivamente a partire dal territorio di derivazione dell'onda iniziale di massimo voltaggio; la 3^a deflessione s'inizia nei tracciati registrati dalle successive sedi di derivazione, con un ritardo via via crescente a causa del progressivo aumento di durata della 2^a onda. Sul fondamento dell'osservazione che l'inizio della 3^a onda (negativa) dell'elettrogramma monopolare segnala l'inizio dell'attivazione locale nelle sedi di derivazione appartenenti al terzo esterno e alla parte più esterna del terzo medio della parete [Agnoli e Cotti ⁽¹⁾], si deduce che nei territori raggiunti dall'eccitamento in tempi successivi, la 1^a deflessione diminuisce di ampiezza, mentre il voltaggio, la durata e la pendenza della 2^a e della 3^a onda del tracciato medesimo aumentano progressivamente.

Nel prendere in esame tali risultati conviene innanzi tutto fare alcune considerazioni circa al significato della variazione negativa di potenziale che nel tracciato monopolare tetrafasico si palesa come 1^a deflessione. Tale variazione di potenziale fa difetto nei tracciati ottenuti per derivazione dipolare con distanza interelettrodica ≤ 1 mm [Agnoli e Cotti ⁽¹⁾]; perciò riteniamo che la variazione medesima sia trasmessa fisicamente alla sede di derivazione, come del resto è provato anche dal fatto che la 1^a deflessione s'inizia simultaneamente nei territori miocardici raggiunti dall'eccitamento in tempi successivi. Il fenomeno non può attribuirsi al campo elettrico generato dalla precoce contrazione settale: in tal caso le linee di flusso di corrente del campo medesimo, attraversata la cavità, dovrebbero decorrere nella profondità della parete ventricolare sinistra dall'endocardio all'epicardio; per contro la diminuzione di voltaggio dell'onda anzidetta, diminuzione relativamente costante da esperimento a esperimento, avviene nel senso in cui si propaga l'eccitamento, anche quando tale processo è diretto dall'epicardio all'endocardio. Il fenomeno deve dipendere dall'attività elettrica di fibre nodali, delle quali solo una parte è responsabile della trasmissione dell'eccitamento alle strutture della parete esplorata: infatti il voltaggio massimo della 1^a

deflessione si osserva sempre negli elettrogrammi ottenuti dai territori che vengono per primi attivati; inoltre l'anticipo temporale del fenomeno stesso, rispetto all'attivazione locale, non può che ricollegarsi con una precoce attività nodale.

Si è visto che nei tracciati ottenuti per derivazione monopolare dell'attività elettrica da territori attivati in tempi successivi, si palesa un aumento progressivo del voltaggio, della durata e della pendenza dell'onda negativa registrata durante la depolarizzazione locale; inoltre, che negli elettrogrammi registrati dal terzo esterno o dalla parte più esterna del terzo medio della parete, si riscontra un aumento progressivo dei valori degli stessi parametri della 2^a deflessione. Per interpretare l'aumento di voltaggio di tali oscillazioni innanzi tutto rammentiamo che nel corso delle ricerche effettuate a fine di misurare i parametri del processo eccitatorio, i risultati delle quali saranno oggetto di una più dettagliata esposizione in una successiva Nota, abbiamo osservato come la propagazione dell'impulso non si compia con una velocità costante nello spessore di parete esplorato: nei territori compresi entro il terzo interno della parete ventricolare il valore della velocità di conduzione è dello stesso ordine di grandezza di quello proprio del tessuto nodale; nei rimanenti territori, successivamente esplorati nella direzione parallela all'altezza della parete, la velocità diminuisce e il suo valore è pari a quello misurato in fibre isolate di miocardio comune. Secondo la relazione $l_r = vt_r$, la lunghezza d'onda dell'eccitamento (l_r), che esprime la distanza *source-sink* del vettore-dipolo di depolarizzazione⁽²⁾, diminuisce proporzionalmente alla velocità di conduzione (v), poiché il valore di t_r si può ritenere praticamente costante: la lunghezza d'onda, pari a 3-3,5 mm negli strati sottoendocardici, diminuisce nei rimanenti territori della parete e raggiunge in prossimità dell'epicardio un valore pari a 1,25 mm. Conforme a questi risultati riteniamo che nella direzione di allineamento dei terminali, cioè nella direzione parallela all'altezza della parete ventricolare, e nel senso in cui si propaga l'eccitamento, le singole unità conducenti presentino il regresso dei caratteri reazionali propri del tessuto nodale e la simultanea acquisizione di quelli del miocardio comune, tali modificazioni completandosi a livelli di profondità differenti per le singole fibre. Di questo dato sperimentale crediamo di poterci valere a fine di dare una soddisfacente spiegazione del progressivo aumento di ampiezza che le oscillazioni ora in discussione palesano via via che ci si allontana dal territorio attivato per primo. È noto come l'ampiezza della variazione di potenziale che si registra col procedimento monopolare da una fibra nervea attiva posta in un *medium* conduttore, dipenda dalla densità della corrente di membrana; questa a sua volta è funzione sia della differenza di potenziale che si genera tra le aree attive di

(2) Tale espressione risulta dal significato di t_r , che secondo SCHAEFER e TRAUTWEIN [« Pflüger's Arch. », CCLI, 417 (1949)] è il tempo necessario perché il vettore-dipolo sorpassi completamente un punto qualsiasi del territorio esplorato. Nel terzo interno della parete t_r è pari a 3 msec, nei rimanenti territori a 2,5 msec.

membrana e quelle adiacenti, sia del numero reciproco della lunghezza d'onda con cui l'oscillazione medesima si propaga nella fibra [cfr. Lloyd ⁽³⁾]. Ora, passando dal tessuto nodale a quello del miocardio comune, la densità della corrente di membrana nelle singole fibre cardiache aumenta, per effetto della diminuzione della lunghezza d'onda dell'eccitamento, e di conseguenza cresce il voltaggio delle oscillazioni di potenziale registrate dalle fibre medesime. L'aumento del voltaggio è progressivo in quanto che nei territori raggiunti dall'impulso in tempi successivi viene via via completandosi, come sopra si è detto, la modificazione dei caratteri reazionali delle fibre attivate. La diminuzione di velocità di conduzione dell'impulso rende ragione dell'aumento della durata delle due onde; e poiché l'aumento percentuale del voltaggio è superiore a quello della durata, la loro pendenza aumenta.

Durante la regressione dell'eccitamento si registra una deflessione positiva, che non manifesta quella costanza né quella regolarità di variazione dei suoi parametri che sarebbe lecito attendersi, se il processo di ripolarizzazione si propagasse per le fibre cardiache nel senso medesimo dell'eccitamento. Occorre far presente come i più recenti studi di elettrofisiologia del cuore abbiano dato evidenza al fatto che i diversi tipi di cellule cardiache (nodali, del miocardio comune atriale e ventricolare) si ripolarizzano con velocità variabile. Differenze regionali sia del tempo d'inizio della ripolarizzazione sia della velocità del processo medesimo sono state dimostrate tra le fibre delle lamine ventricolari sottoendocardiche e quelle delle lamine sottoepicardiche: nelle prime, che pur presentano una ripolarizzazione precoce, il processo si conclude con ritardo rispetto alle fibre sottoepicardiche [cfr. Hecht, Bayley, Brooks, Cranefield, Lepeschkin, Schaefer, Sodi-Pallares e Suckling ⁽⁴⁾]. Inoltre il noto effetto della corrente di polarizzazione anodica sul ristoro delle fibre attive è stato assunto come meccanismo mediante il quale la ripolarizzazione, insorta precocemente in alcune sedi (*pace-maker* della ripolarizzazione), si propaga ai territori successivi del cuore [Weidmann ⁽⁵⁾]. La non provata coincidenza delle sedi a più rapida ripolarizzazione con quelle raggiunte per prime dall'eccitamento e in generale la possibilità che i due processi si propaghino per strade differenti, spiegano a nostro avviso le peculiarità descritte dell'onda positiva che si deriva durante la regressione dell'attivazione.

(3) D. P. C. LLOYD, in J. F. FULTON, *A textbook of physiology*. Philadelphia a. London, Saunders Co. (1956), p. 61.

(4) H. H. HECHT, R. H. BAYLEY, C. BROOKS, P. F. CRANFIELD, E. LEPECHKIN, H. SCHAEFER, D. SODI-PALLARES a. E. E. SUCKLING, « Ann. New York Acad. Sci. », LXV, 932 (1957).

(5) S. WEIDMANN, « Ann. New York Acad. Sci. », LXV, 663 (1957).

Fisiologia. — *Risposte posturali localizzate alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters* (*). Nota di OTTAVIO POMPEIANO, presentata (**) dal Socio G. C. PUPILLI.

Ricerche istologiche hanno dimostrato che il nucleo vestibolare laterale, di Deiters, presenta caratteristiche morfologiche ben definite ed è dotato di proiezioni efferenti ed afferenti specifiche [Brodal e Pompeiano (1, 2), Pompeiano e Brodal (3, 4)]. Da questo nucleo origina principalmente il tratto vestibolo-spinale, che discende ipsilateralmente fino a raggiungere i segmenti lombo-sacrali del midollo spinale. Questa via presenta inoltre un chiaro quadro di organizzazione somatotopica: infatti le fibre destinate ai segmenti cervicale e toracico del midollo spinale originano dalla regione rostrale e ventrale del nucleo di Deiters, mentre quelle destinate alla parte lombo-sacrale del midollo derivano dalla regione dorso-caudale del nucleo medesimo [Pompeiano e Brodal (3)].

Con la presente ricerca abbiamo inteso studiare il problema della localizzazione delle risposte posturali alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters. Gli esperimenti sono stati condotti su 30 Gatti decerebrati a livello retrocollicolare o intercollicolare. La decerebrazione era eseguita in anestesia eterica, seguendo un metodo altrove descritto [Moruzzi e Pompeiano (5)]. Punti determinati del nucleo di Deiters venivano stimolati mediante elettrodi orientati con l'apparecchio stereotassico. Per la stimolazione venivano usati impulsi rettangolari della frequenza di 300/sec e della durata di 1 msec. Le modificazioni della rigidità da decerebrazione venivano rilevate mediante l'osservazione diretta o apprezzando manualmente la resistenza degli arti alla flessione passiva. A fine di documentare la localizzazione delle risposte estensorie alla stimolazione deitersiana, venivano eseguite registrazioni elettromiografiche di controllo, per lo più limitate ai muscoli estensori degli arti dello stesso lato della stimolazione.

Le regioni deitersiane stimolate erano poi distrutte con metodo elettrolitico e la localizzazione anatomica delle lesioni veniva successivamente controllata su sezioni istologiche seriate, colorate alternativamente coi metodi di Nissl e di Weil.

1° La stimolazione liminale (0,2-0,8 V) della parte rostro-ventrale del nucleo di Deiters produce un aumento del tono estensorio dell'arto anteriore ipsilaterale, seguito alla fine dello stimolo da un ritorno del tono alla norma. Questa risposta non si accompagna ad alcuna modificazione del tono

(*) Lavoro eseguito, sul sussidio del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nell'Istituto di Fisiologia umana dell'Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) A. BRODAL a. O. POMPEIANO, « J. Anat. », XCI, 438 (1957).

(2) A. BRODAL a. O. POMPEIANO, « Acta morphol. neerl.-scand. », I, 306 (1958).

(3) O. POMPEIANO a. A. BRODAL, « Arch. ital. Biol. », XCV, 166 (1957).

(4) O. POMPEIANO a. A. BRODAL, « J. comp. Neurol. », CVIII, 353 (1957).

(5) G. MORUZZI a. O. POMPEIANO, « Arch. ital. Biol. », XCV, 31 (1957).

posturale dell'arto posteriore ipsilaterale e degli arti contralaterali, per stimoli del voltaggio sopraindicato. Solo per stimoli sopraliminali (0,9-1,4 V) si osserva una diffusione della risposta estensoria all'arto posteriore ipsilaterale, per altro meno intensa di quella che interessa l'arto anteriore dello stesso lato. In corrispondenza degli arti contralaterali è dato rilevare a volte aumento del tono estensorio dell'arto anteriore e inibizione estensoria dell'arto posteriore, a volte invece una diminuzione del tono estensorio di entrambi gli arti contralaterali.

2° La stimolazione liminale (0,2-0,8 V) della parte dorsale e caudale del nucleo di Deiters produce aumento del tono estensorio localizzato all'arto posteriore ipsilaterale, per altro non accompagnato da alcuna risposta dei rimanenti tre arti. Solo per stimoli sopraliminali (0,9-1,4 V) la risposta estensoria a carico dell'arto posteriore aumenta di intensità e si accompagna ad una diffusione della risposta all'arto anteriore ipsilaterale, il cui tono estensorio aumenta leggermente. A carico degli arti del lato opposto si osserva a volte un aumento, a volte invece una inibizione del tono dei muscoli estensori, analogamente a quanto si è visto nel paragrafo precedente.

3° Tra la regione rostro-ventrale e quella dorso-caudale del nucleo di Deiters esistono punti intermedi, la cui stimolazione produce un aumento del tono estensorio di entrambi gli arti ipsilaterali, seguito alla fine della stimolazione da un ritorno del tono alla norma.

4° Le risposte sopra descritte originano nei punti stimolati e non dipendono da diffusione fisica di corrente a strutture diverse da quelle istologicamente controllate, perché: *a*) l'intensità dello stimolo è assai bassa; *b*) la localizzazione della risposta estensoria al solo arto anteriore o posteriore ipsilaterale, ottenuta stimolando il nucleo di Deiters, è legata alla posizione, rostrale o caudale, della punta dell'elettrodo; *c*) la stimolazione negli stessi preparati, e con stimoli dello stesso voltaggio (0,2-0,8 V), di punti situati dorsalmente e medialmente al nucleo di Deiters produce non già facilitazione, bensì inibizione del tono estensorio di entrambi gli arti ipsilaterali, seguita da rimbalzo estensorio. Non vi è dubbio che questa risposta è dovuta ad attivazione della via fastigio-bulbare.

Si conclude pertanto che le risposte posturali degli arti alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters corrispondente sono organizzate in maniera somatotopica e che questo quadro di localizzazione delle risposte deitersiane corrisponde al quadro di organizzazione somatotopica del tratto vestibolo-spinale, osservato in precedenti ricerche morfologiche [Pompeiano e Brodal⁽³⁾]. È significativo il fatto che fibre vestibolari primarie raggiungano esclusivamente la parte rostro-ventrale del nucleo di Deiters, mentre le afferenze spinali raggiungono selettivamente la parte dorso-caudale del nucleo medesimo [Pompeiano e Brodal⁽⁴⁾]. In vista del fatto, ormai noto, che il nucleo di Deiters riceve fibre cerebellifughe dirette e crociate, principalmente originanti dai nuclei del tetto, ci si può domandare se entrambe le vie fastigio-deitersiane, diretta e crociata, siano anch'esse organizzate in maniera somatotopica. Questo problema potrà essere risolto mediante appropriate ricerche anatomiche e fisiologiche.

Genetica. — *Osservazioni sul comportamento di alcuni dominanti letali in popolazioni artificiali di Drosophila melanogaster.* — II. *Variazioni dell'eterosi a seconda della costituzione genetica* (*). Nota di MARIO CARFAGNA, ANGELA SOLIMA, EMMA CIOFFI e AMALIA VIRZO, presentata (**) dal Corrisp. G. MONTALENTI.

In una Nota presentata da due di noi ⁽¹⁾ nell'ultimo convegno della Associazione Genetica Italiana, riportavamo i dati relativi al comportamento di tre fattori dominanti letali, *Stubble*, *Hairless*, *Curly*, in competizione con i loro allelomorfi normali, in popolazioni artificiali di *Drosophila melanogaster*.

Il fattore *Stubble* (*Sb*), studiato in un ceppo ad alto grado di inincrocio, si dimostrava provvisto di un forte effetto di eterosi e raggiungeva in poche generazioni la frequenza di equilibrio del 14 % circa, in una condizione di polimorfismo bilanciato.

Il fattore *Curly* (*Cy*), sul secondo cromosoma ed associato ad una lunga inversione, anch'esso studiato a partire da un ceppo ad alto grado di inincrocio, mostrava un tipo di curva di eliminazione che lasciava adito a diverse ipotesi interpretative. Infatti, mentre per le prime 13 generazioni le curve di eliminazione osservate in due popolazioni in parallelo si mantenevano notevolmente al di sopra della curva di eliminazione teorica di un gene letale, individuata dalla formula: $p_n = p_0 / (1 + np_0)$, a partire da quel momento, più bruscamente in una e un po' meno nell'altra popolazione, il fattore *Cy* raggiungeva livelli di frequenza bassissimi, inferiori ad 1 % e si avviava alla eliminazione completa (fig. 1). In definitiva il fattore *Cy* si mostrava provvisto di un forte effetto di eterosi per le prime 13 generazioni ed al contrario, a partire da quel momento, si dimostrava sfavorito dalla selezione in confronto al suo allelomorfo normale.

La prima e più convincente ipotesi, per spiegare la brusca eliminazione del fattore *Cy*, era che, per effetto della protratta selezione, si fosse determinata una nuova costituzione genetica tale da rendere favorito l'omozigote normale sull'eterozigote per *Cy*. Ciò poteva essere avvenuto in due modi e cioè o per selezione positiva di geni favorevoli allo stato omozigote e localizzati sul cromosoma II, o per selezione negativa di geni sfavorevoli allo stato omozigote sempre sul II cromosoma. D'altra parte, tenendo conto che il fattore *Cy* è strettamente associato ad una inversione che impedisce

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Genetica dell'Università di Napoli con il contributo della Rockefeller Foundation.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) M. CARFAGNA, A. SOLIMA, «Atti V Conv. Ass. Genet. Ital.», in corso di stampa.

quasi del tutto, ma non completamente, lo scambio, si poteva pensare che l'eterosi fosse sostenuta non dal fattore Cy , ma dall'inversione. Allorché la ricombinazione avesse consentito il raggiungimento di un certo grado

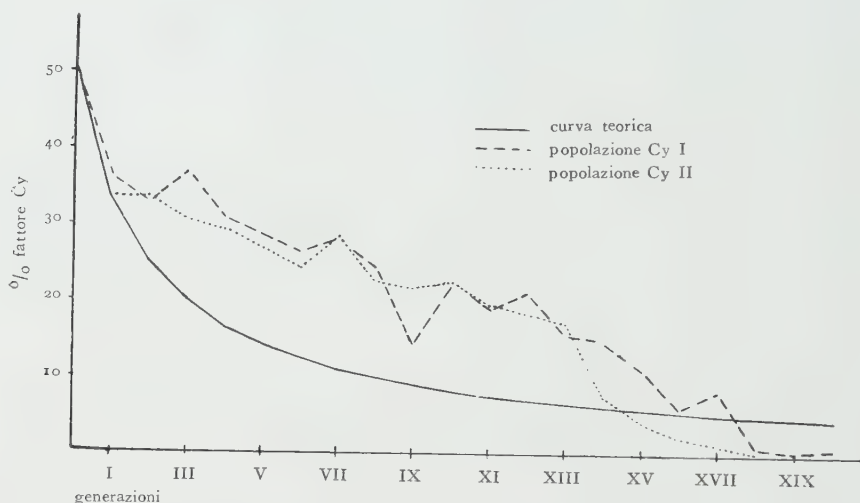


Fig. 1. - Curve di eliminazione del fattore letale Cy in ceppo ad alto grado di inincrocio.

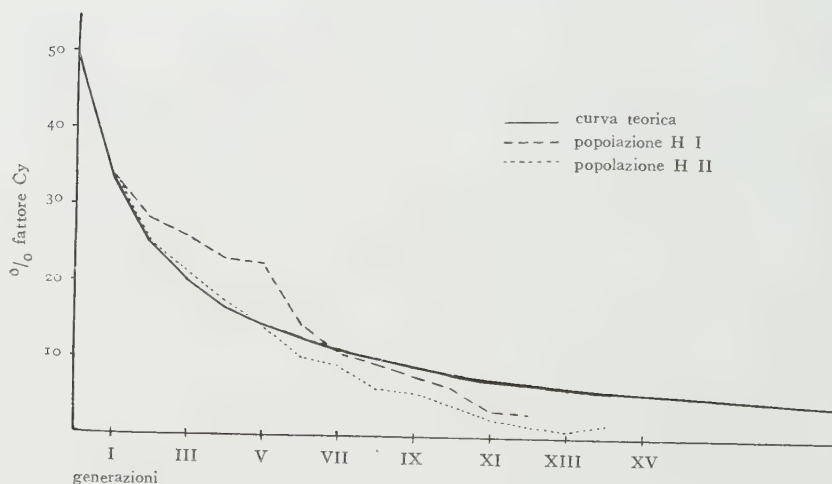


Fig. 2. - Curve di eliminazione del fattore letale H in popolazioni da ceppo « massa ».

di omozigosi per il II cromosoma, il fattore Cy , avrebbe, secondo questa ipotesi, perduto il suo apparente vantaggio selettivo. Infine era anche possibile che una rottura dell'inversione avesse prodotto la perdita del primitivo vantaggio selettivo del fattore Cy .

Il fattore letale *Hairless* (*H*), sul III cromosoma, studiato, a differenza dei due precedenti, a partire da un comune ceppo di laboratorio allevato in cultura di massa, ha mostrato, in ambedue le popolazioni sperimentali, una curva di eliminazione coincidente con buona approssimazione con la curva teorica rispettivamente fino alla V e VII generazione. A partire da quel momento la frequenza del fattore *H* diventava progressivamente inferiore alla teorica ed era prevedibile la completa eliminazione di esso a breve scadenza (fig. 2).

In questo caso potevamo pensare ad un intervento della selezione alla stessa maniera che per il fattore *Cy* oppure, più semplicemente, ad una fluttuazione casuale che avesse spostato in basso la frequenza del fattore *H*.

Allo scopo di verificare le diverse possibili ipotesi avanzate per spiegare il comportamento dei due fattori dominanti letali *Cy* ed *H*, sono stati pianificati ulteriori esperimenti i cui risultati sono qui riferiti.

MATERIALE E METODO.

I fattori dominanti letali presi in esame sono: *Cy* (*Curly*) del II cromosoma, associato ad una lunga inversione, ed *H* (*Hairless*) del III cromosoma.

Le popolazioni sono state allevate secondo il metodo descritto da Buzzati-Traverso⁽²⁾. Sono state adoperate bottiglie da 250 cc. contenenti un mezzo di cultura standard (agar, mais, saccarosio) in quantità pari a circa 100 cc.

Per il letale *H* sono stati saggiati soltanto alcuni fattori di idoneità (fecondità, schiudibilità e fertilità) rispettivamente dei due genotipi in competizione, omozigote normale ed eterozigote per *H*. Tale saggio è stato effettuato su individui provenienti dalle due popolazioni rispettivamente alla XII ed alla XIV generazione.

Per il letale *Cy*, oltre al saggio degli stessi fattori di idoneità (*fitness*) eseguito su individui provenienti dalle due popolazioni rispettivamente alla XVIII e XX generazione, sono state iniziate 4 nuove popolazioni sperimentali. Di queste, due, la III e la IV, sono state iniziate ognuna con 50 ♀♀ *Cy*/+ provenienti dal ceppo ad alto grado di inincrocio adoperato per le precedenti popolazioni *Cy* I e *Cy* II e con 50 ♂♂ +/+ provenienti rispettivamente dalla *Cy* I (XVIII generazione) e dalla *Cy* II (XX generazione); le altre due popolazioni, la *Cy* V e la *Cy* VI, sono state iniziate con 50 ♀♀ *Cy*/+ e 50 ♂♂ +/+ per ognuna provenienti rispettivamente dalla *Cy* I, (XVIII generazione) e dalla *Cy* II (XX generazione). In definitiva in due popolazioni (III e IV) il cromosoma recante il fattore *Cy* proviene dal ceppo iniziale non allevato in popolazione, mentre per le altre due (V e VI) tale fattore proviene da popolazioni allevate per un discreto numero di generazioni in condizioni di forte pressione selettiva.

(2) A. A. BUZZATI-TRAVERSO, «Mem. Ist. Ital. Idrobiol. Marco De Marchi», 3, 67-86 (1947).

Il rapporto iniziale fattore *Cy*/allelomorfo normale è uguale per tutte le popolazioni ad 1/3. La durata di ogni generazione, alla temperatura di $25 \pm 1^\circ\text{C}$ è stata valutata a 15 giorni.

TABELLA I.

Schiudibilità e fertilità del ceppo inincrociato Cy e delle popolazioni Cy I e Cy II rispettivamente alla XVIII e XX e generazione.

Incroci	Uova contate	Uova non schiuse	Schiudibilità	Adulti sfarfallati	Fertilità
Ceppo Cy					
$+/+ \times +/+$	1200	400	$66,66 \pm 1,361$	380	$31,60 \pm 1,343$
$Cy/+ \times +/+$	725	126	$82,62 \pm 1,407$	297	$40,97 \pm 1,826$
$+/+ \times Cy/+$	575	140	$75,65 \pm 1,794$	140	$35,83 \pm 1,999$
$Cy/+ \times Cy/+$	2025	544	$97,50 \pm 0,346 (*)$	793	$48,28 \pm 1,882 (*)$
Cy I					
$+/+ \times +/+$	1000	60	$94,00 \pm 0,751$	837	$89,70 \pm 0,948$
$Cy/+ \times +/+$	1000	87	$91,30 \pm 0,891$	801	$80,10 \pm 1,263$
$+/+ \times Cy/+$	1000	89	$91,10 \pm 0,901$	821	$82,10 \pm 1,212$
$Cy/+ \times Cy/+$	1000	281	$95,86 \pm 0,630 (*)$	608	$81,06 \pm 1,239 (*)$
Cy II					
$+/+ \times +/+$	1000	109	$89,10 \pm 0,986$	778	$77,80 \pm 1,314$
$Cy/+ \times +/+$	1000	115	$88,50 \pm 1,009$	806	$80,60 \pm 1,251$
$+/+ \times Cy/+$	1000	126	$87,40 \pm 1,053$	729	$72,90 \pm 1,406$
$Cy/+ \times Cy/+$	1000	314	$85,33 \pm 1,119 (*)$	582	$77,60 \pm 1,318 (*)$

(*) Nel calcolo delle percentuali è stato tenuto conto della letalità dell'omozigote per *Cy*.

RISULTATI.

a) *Fattore letale Cy.*

Nelle due popolazioni (III e IV) che hanno ricevuto il cromosoma II recante *Cy* dal ceppo iniziale (fig. 3) e nelle altre due (V e VI) che viceversa lo hanno ricevuto dalle popolazioni I e II (fig. 4), il comportamento del fattore letale è stato pressocché identico. Infatti le curve di eliminazione osservate sono state fin dall'inizio al di sotto della curva teorica in tutte le popo-

lazioni e tendevano chiaramente alla completa eliminazione del fattore *Cy*. È evidente quindi, in ambedue i tipi di popolazioni, un netto svantaggio selettivo del fattore *Cy* in confronto al suo allelomorfo normale.

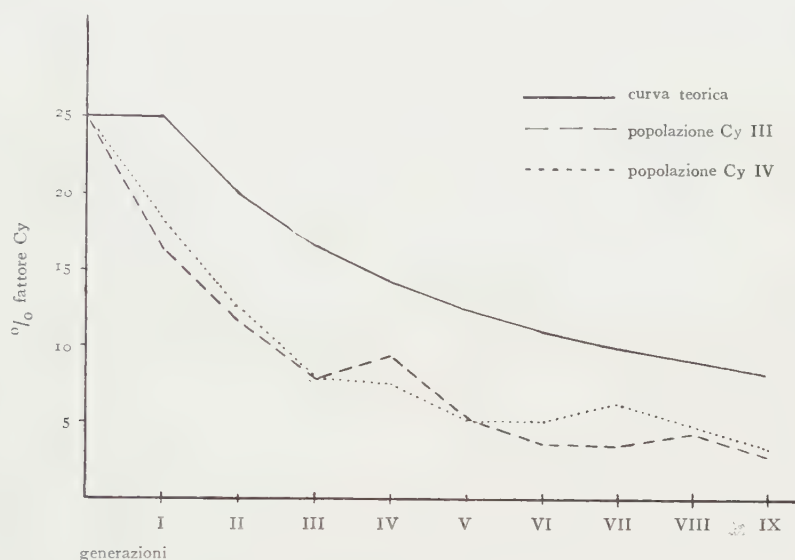


Fig. 3. - Curve di eliminazione del fattore letale *Cy* nelle popolazioni III e IV.

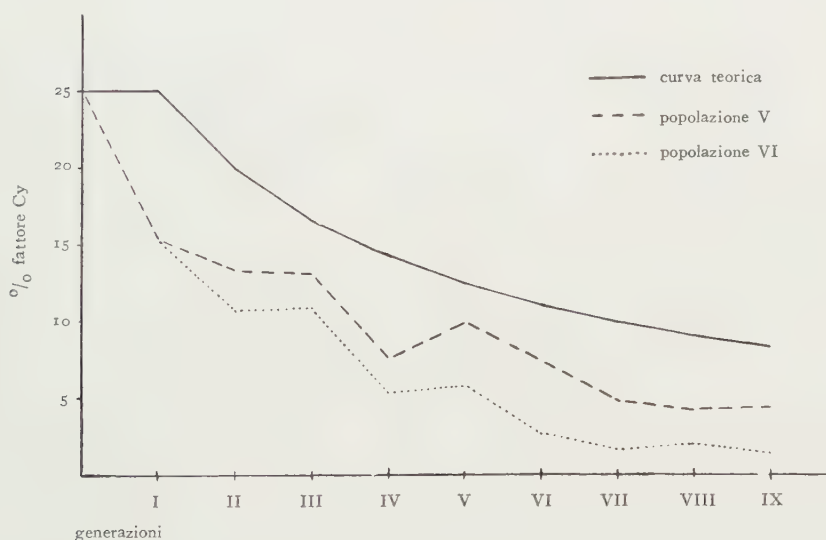


Fig. 4. - Curve di eliminazione del fattore letale *Cy* nelle popolazioni V e VI.

Il saggio dei fattori di idoneità ha mostrato, messo a confronto con quello effettuato al momento di iniziare le popolazioni *Cy* I e *Cy* II, in complesso un aumento assoluto della vitalità sia dell'omozigote normale, sia

dell'eterozigote per *Cy*. È però evidente che mentre inizialmente l'eterozigote si dimostrava molto più vitale che non l'omozigote, tale differenza si annullava in seguito almeno relativamente ai fattori di idoneità saggiati (Tabella II). I dati ricavati dal saggio dei fattori di idoneità concordano quindi con i dati popolazionistici.

TABELLA II.

Fecondità del ceppo Cy inincrociato e delle popolazioni Cy I e Cy II rispettivamente alla XVIII e alla XX generazione.

genotipo ♀♀	♀♀ esaminate	totale uova	fecondità	<i>t</i>	
Ceppo <i>Cy</i>					
+/+	13	3999	$30,76 \pm 3,34$	7,888	$P < 0,001$
<i>Cy</i> /+	12	8555	$71,29 \pm 3,94$		
Cy I					
+/+	12	5528	$46,90 \pm 3,49$	0,991	$P > 0,3$
<i>Cy</i> /+	13	7959	$61,23 \pm 2,99$		
Cy II					
+/+	9	4252	$47,22 \pm 6,19$	0,118	$P > 0,9$
<i>Cy</i> /+	13	7211	$55,47 \pm 3,92$		

b) *Fattore letale H.*

Il saggio di alcuni fattori di idoneità su individui presi rispettivamente dalla popolazione *H* I alla XII generazione e dalla *H* II alla XIV generazione non ha mostrato differenze rilevanti con quello effettuato sul ceppo di partenza delle due popolazioni (Tabella III e IV).

DISCUSSIONE.

Dal confronto dei dati ricavati dal saggio dei fattori di idoneità effettuato all'inizio delle due popolazioni e rispettivamente alla XII e XIV generazione, si può concludere che, nel caso del fattore letale *H*, il discostarsi in basso delle curve di eliminazione osservate dalla teorica sia stato causato da una semplice fluttuazione casuale. Infatti non è riscontrabile un aumento relativo della vitalità dell'omozigote +/+ sull'eterozigote *H*/+ che possa giustificare una maggiore pressione selettiva contro il fattore letale *H*. Del

resto la frequenza non molto alta del fattore H , intorno al 10%, allorché le curve di eliminazione osservate si sono discostate dalla teorica, può giustificare l'intervento della fluttuazione casuale. Quindi il comportamento in popolazioni artificiali del fattore letale H , in competizione con il suo allelomorfo normale, rientra nei casi di «polimorfismo transeunte» che è stato studiato in natura in diversi organismi.

TABELLA III.

Schiudibilità e fertilità del ceppo H iniziale e delle popolazioni $H I$ e $H II$ rispettivamente alla XII e alla XIV generazione.

Incroci	Uova contate	Uova non schiuse	Schiudibilità	Adulti starfallati	Fertilità
Ceppo H					
$+/+ \times +/+$	2000	201	$89,95 \pm 0,667$	1614	$80,71 \pm 0,882$
$H/+ \times +/+$	2000	157	$92,15 \pm 0,601$	1625	$81,20 \pm 0,874$
$+/+ \times H/+$	2050	113	$94,49 \pm 0,540$	1786	$87,12 \pm 0,740$
$H/+ \times H/+$	2025	91	$95,51 \pm 0,460$	1362	$89,68 \pm 0,676 (*)$
$H I$					
$+/+ \times +/+$	1000	70	$93,00 \pm 0,650$	839	$83,90 \pm 1,162$
$H/+ \times +/+$	1000	69	$93,10 \pm 0,253$	855	$85,50 \pm 1,113$
$+/+ \times H/+$	1000	49	$95,10 \pm 0,216$	828	$82,80 \pm 1,193$
$H/+ \times H/+$	1000	72	$92,80 \pm 0,258$	662	$88,27 \pm 1,017 (*)$
$H II$					
$+/+ \times +/+$	1000	78	$92,20 \pm 0,848$	897	$89,70 \pm 1,245$
$H/+ \times +/+$	1000	81	$91,09 \pm 0,901$	873	$87,30 \pm 1,053$
$+/+ \times H/+$	1000	53	$94,07 \pm 0,747$	897	$89,70 \pm 0,961$
$H/+ \times H/+$	1000	70	$93,00 \pm 0,807$	645	$86,00 \pm 1,097 (*)$

(*) Nel calcolo delle percentuali è stato tenuto conto della letalità dell'omozigote per H .

Nel caso del fattore letale Cy , i dati ricavati dal suo comportamento nelle quattro popolazioni sperimentali e dal saggio dei fattori di idoneità, ci permettono di rispondere esaurientemente agli interrogativi che ci venivano dalle osservazioni dello scorso anno.

TABELLA IV.

Fecondità del ceppo H iniziale e delle popolazioni H I e H II rispettivamente alla XII e alla XIV generazione. Uova contate per 10 giorni.

genotipo ♀♀	♀♀ esaminate	totale uova	fecondità	<i>t</i>	
Ceppo H					
+/+	26	15703	60,40 ± 3,27	1,689	P ~ 0,1
H/+	24	16928	70,53 ± 4,74		
H I					
+/+	10	5949	59,49 ± 4,69	0,894	P > 0,3
H/+	11	5768	52,44 ± 6,18		
H II					
+/+	14	7253	51,81 ± 3,13	0,099	P > 0,9
H/+	13	6839	52,61 ± 8,01		

L'osservazione che il fattore *Cy*, portato dal cromosoma II ricavato dal ceppo inincrociato e non sottoposto a forte selezione ambientale, oppure dal cromosoma II proveniente dalle due popolazioni *Cy* I e *Cy* II, sia stato eliminato pressoché con la stessa velocità dalle nuove quattro popolazioni sperimentali, indica chiaramente che la ragione della scomparsa di eterosi non debba essere individuata né nello scambio, né in una rottura dell'inversione, cioè in nessuna causa che abbia modificato il cromosoma II portante il *Cy*.

Al contrario risulta, dai nostri dati, che il genotipo omozigote è andato progressivamente aumentando il suo valore adattativo, per effetto della selezione, in modo da divenire, da svantaggiato che era, favorito nella competizione con l'eterozigote per *Cy*. Ambedue i genotipi hanno migliorato la loro idoneità, come risulta dai dati forniti dal saggio dei fattori di questa, ma tale miglioramento è stato più sensibile per lo omozigote. Ciò trova la sua spiegazione nella eliminazione di geni sfavorevoli recessivi, localizzati sul II cromosoma, che non potevano manifestare la loro azione negli individui *Cy*/+ a causa della eterozigosi sostenuta dalla inversione.

Teissier⁽³⁾, studiando il valore adattativo del fattore *Cy* in popolazioni normali per altri caratteri fenotipici ed in popolazioni in cui era presente anche la mutazione recessiva *vestigial* (*vg*), aveva trovato che mentre

(3) G. TEISSIER, «C. R. Acad. Sci.», 214, 327-330 (1942).

nelle prime il *Cy* veniva rapidamente eliminato, nelle seconde permaneva ad un livello molto alto, di circa il 65 %. Le osservazioni di numerosi Autori concorrono, con quella del Teissier, a dimostrare che il valore adattativo di un fattore è sempre il risultato, oltre che della sua propria attività anche della sua interazione con l'intera costituzione genetica in cui esso è compreso (Stern e coll. ⁽⁴⁾). In base a queste considerazioni è ormai acquisito il concetto che non ha senso indicare un fattore come eterotico o meno senza aggiungere che ciò è relativo alla particolare costituzione genetica in cui esso fattore è stato studiato.

Inoltre possiamo concepire l'azione della selezione nella eliminazione di un fattore come svolgentesi con due modalità diverse, o direttamente o in maniera mediata, modificando cioè la costituzione genetica in altri loci. Infatti la selezione può eliminare da una popolazione un gene sfavorevole, per lo svantaggio competitivo del gene stesso con il suo allelomorfo normale, come si è verificato nelle nostre popolazioni *Hairless*. È anche possibile che l'azione della selezione sia mediata attraverso la modificazione della costituzione genetica relativamente ad altri loci, come è successo nel caso delle nostre popolazioni *Cy* I e *Cy* II.

La modificazione del patrimonio genetico per effetto della selezione contro pochi allelomorfi in pochi loci, potrebbe determinare un profondo squilibrio, tale da interessare l'intero assetto genico sollecitandolo, in maniera violenta, a ritrovare un nuovo equilibrio adattato alle nuove condizioni ambientali.

(4) C. STERN, G. CARSON, M. KINST, E. NOVITSKI, D. UPHOFF, « *Genetics* », 37, 413-449 (1952).

Genetica. — *Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo.* — I. *Il problema ed i metodi. Fluttuazioni stagionali dei livelli di glucoso-6-fosfato-deidrogenasi in Sardegna. Interazione con la talassemia al livello fisiologico* (*). Nota di MATTEO ADINOLFI, LUIGI BERNINI, UGO CARCASSI, BACHISIO LATTE, ARNO G. MOTULSKY, MARCELLO SINISCALCO, presentata (**) dal Corrisp. G. MONTALENTI.

È stato di recente dimostrato che diverse forme di anemie emolitiche di tipo tossico ad incerta classificazione fino a non molti anni or sono, hanno una patogenesi comune riconoscibile in un alterato metabolismo dei globuli rossi.

Il merito di aver proposto questa teoria unitaria spetta soprattutto ad Alving ed alla sua scuola [1] che dimostrarono, con una serie di lunghe ed esaurienti ricerche, che l'azione emolitica della primachina e di altri farmaci antimalarici, da loro osservata in oltre il 10% dei negri d'America, colpisce soltanto gli individui che sono enzimopenici per la glucoso-6-fosfato-deidrogenasi (G6PD) e di conseguenza hanno un basso livello ematico di glutatione ridotto.

Childs, Zinkham e coll. [2], studiando la distribuzione dei livelli di G6PD nell'ambito sia delle popolazioni sia dei gruppi familiari, si accorsero che questo nuovo esempio di polimorfismo enzimatico della specie umana era praticamente limitato, negli Stati Uniti, alla popolazione negra e si presentava con un tipico dimorfismo sessuale nel senso che tra i maschi era possibile distinguere solo individui normali o enzimopenici mentre le femmine si distribuivano in tre distinte classi: normali, intermedie e totalmente enzimopeniche. La frequenza della enzimopenia totale era inoltre tra i maschi sensibilmente più elevata che tra le femmine.

Queste osservazioni condussero gli Autori americani alla conclusione che dovevasi trattare di un polimorfismo genetico controllato da una coppia di geni legati al sesso con dominanza incompleta, per quanto le circostanze descritte (e specialmente la variabile espressione della intensità del fenomeno enzimopenico riscontrato nelle donne intermedie) non permettessero di escludere l'ipotesi alternativa di una coppia di geni autosomici con diversa penetranza nei due sessi (eredità limitata dal sesso).

(*) Ricerche eseguite, con contributi della Rockefeller Foundation (New York) e del Consiglio Nazionale delle Ricerche all'Istituto di Genetica della Università di Napoli, sotto la guida del prof. M. Siniscalco. I dati di cui alla presente Nota sono stati comunicati alla 5ª Riunione della Associazione Genetica Italiana, svoltasi in Napoli il 22-24 marzo 1959.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

Szeinberg e Sheba (1957) [3] in Israele, Sansone e Segni (1956) [4] in Italia avevano intanto dimostrato che la stessa anomalia metabolica descritta negli individui sensibili alla primachina era presente nei soggetti di razza bianca con anamnesi positiva per il favismo. Questa è una forma di anemia emolitica molto diffusa nelle regioni del Mediterraneo, che insorge dopo ingestione di fave fresche o inalazione del polline di fava e che si presenta negli individui colpiti con manifestazioni cliniche molto variabili, le quali vanno da un lieve malessere stagionale con astenia, pallore e cefalea fino all'ittero emoglobinurico grave (per una recente messa a punto degli aspetti clinici del problema cfr. Sansone e coll. 1959 [4]).

Zinkham, Lenhard e Childs (1958 [5]) conclusero che l'ipotesi del *linkage* al sesso era sostenibile anche per spiegare l'eredità della predisposizione al favismo rilevando tuttavia che l'intensità della enzimopenia nei soggetti di razza greca da loro osservati era molto più elevata di quanto fino allora descritto tra i negri sensibili alla primachina e che pertanto poteva trattarsi di un allelomorfo diverso.

Queste conclusioni sulla eziopatogenesi del favismo furono in seguito confermate ampiamente per quanto riguarda gli aspetti biochimici da Szeinberg e Sheba in Israele; Larizza e coll.; Sartori e coll. e Carcassi e coll. in Italia [6].

Mentre però i dati degli Autori israeliani concordavano abbastanza bene con l'ipotesi genetica del *linkage* al sesso, quelli degli Autori italiani, tutti raccolti in Sardegna dove il favismo è molto diffuso, presentavano frequenti eccezioni, tanto da sembrare in accordo piuttosto con l'ipotesi di una eredità di tipo recessivo autosomico (Sartori) [7].

Le cose stavano presso a poco a questo punto quando abbiamo cominciato la presente indagine della quale riferiremo i risultati più salienti in una serie di Note in questi « Rendiconti ».

IL PROBLEMA ED I METODI.

Sulla base di quanto è stato sommariamente riassunto ci siamo proposti nella presente indagine i seguenti obbiettivi fondamentali:

a) raccolta di dati popolazionistici e familiari in Sardegna sulla distribuzione della descritta anomalia biochimica e ulteriori indagini sulla genetica della predisposizione al favismo;

b) interazione al livello fisiologico e popolazionistico con la microcitemia o talassemia che, come è noto, è anch'essa molto diffusa nella popolazione sarda;

c) eventuale conferma diretta del meccanismo della eredità legata al sesso in famiglie di fabici segreganti anche per il gene del daltonismo.

Per tale programma era necessario raccogliere dalle popolazioni naturali dati molto numerosi ed accurati, in tempo relativamente breve e in circostanze non sempre idonee per fini indagini biochimiche.

Ciò fu reso possibile solo quando Motulsky [8] mise a punto un metodo rapido ed efficiente, particolarmente adatto a determinare l'attività gluco-6-fosfato-deidrogenasica in tali circostanze.

Questo metodo è praticamente simile a quello elaborato per le deidrogenasi da Thunberg [9]. In esso, come è noto, si prende come misura della attività enzimatica il tempo di decolorazione, in ambiente anaerobico ed a 37°C., di una quantità ottimale di bleu di metilene aggiunta alla miscela di incubazione contenente l'enzima, il substrato ed un coenzima piridinico (DPN, TPN).

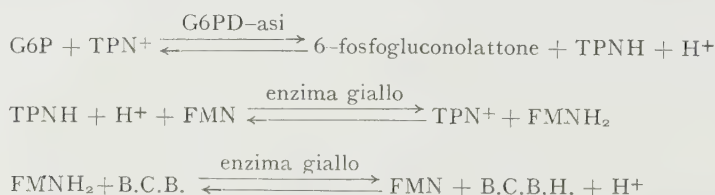
L'esperienza ha mostrato che, quando si tratta di misurare l'attività enzimatica nei maschi, questo metodo è altrettanto efficiente quanto quello spettrofotometrico (a patto che i valori dell'ematocrito non scendano al di sotto del 20 %), mentre per le femmine non dà risultati attendibili a meno che non si ricorra ad opportune precauzioni, che lo rendono però troppo laborioso (tempo di decolorazione con letture molto ravvicinate ed espresso in funzione dell'ematocrito o della concentrazione dell'Hb).

Per un'esatta valutazione quantitativa dell'attività deidrogenasica nelle emazie dei soggetti in esame ci siamo serviti del metodo spettrofotometrico di Kornberg [10] modificato da Motulsky [8].

La Tabella I e la fig. 1 riassumono lo schema della reazione di Motulsky e la distribuzione dei tempi di decolorazione in gruppi di maschi normali e di enzimopenici.

TABELLA I.

Schema della reazione di Motulsky per la misura dell'attività G6PD.



B.C.B.	= bleu brillante di cresile	(colore bleu)
B.C.B.H	= » » » » ridotto	(leucoderivato incolore)
F.MN.	= flavin mononucleotide.	

L'enzimopenia a carico della G6PD non è l'unica alterazione biochimica dei globuli rossi degli individui sensibili alla primachina o predisposti al favismo. Diverse altre alterazioni sono state descritte (Tabella II), ma, per quanto ci risulta, l'enzimopenia sembra essere la più costante e deve considerarsi certamente primaria almeno rispetto alla diminuita concentrazione del glutatione ridotto ed alla sua instabilità (Tabella III).



Fig. I. - Reazione di Motulsky eseguita su 100 individui di sesso maschile.

TABELLA II.

Fondamentali alterazioni biochimiche degli eritrociti sensibili alla primachina.

- 1) Diminuzione del tasso di glutatione ridotto.
- 2) Instabilità del glutatione.
- 3) Riduzione dell'attività della G6PD
- 4) Riduzione dell'attività della glutatione-riduttasi.
- 5) Aumento dell'attività della aldolasi.
- 6) Diminuizione della attività della catalasi.

da CHILDS e ZINKHAM

TABELLA III.

1. $G-6-P + TPN^+ \xrightleftharpoons{G6PD} 6\text{-phosphogluconolactone} + TPNH + H^+$
2. $6\text{-phosphogluconolactone} \xrightarrow{\text{Lactonasi}} 6\text{-PG.}$
3. $6\text{-PG.} + TPN^+ \xrightleftharpoons{6\text{-PG.D.}} R-5-P + CO_2 + TPNH + H^+$
4. $GSSG + TPNH + H^+ \xrightarrow{GSSG \text{ rid.}} 2 \text{ GSH} + TPN^+$

da MARKS

È stato per questi motivi che abbiamo deciso di basare la nostra classificazione fenotipica su questa caratteristica dei globuli rossi e d'ora in poi indicheremo con i simboli:

Gd (+)	gli individui con attività della G6PD normale
Gd (—)	» » » » » G6PD molto bassa o assente
Gd (i)	» » » » » G6PD intermedia.

Per la raccolta dei dati si è proceduto nel modo seguente: in un certo numero di paesi di circa 3-4000 abitanti e dislocati ad altitudini variabili dal livello del mare ai 1000 metri, è stato esaminato un campione rappresentativo della popolazione scolastica maschile per determinare la frequenza dell'enzimopenia e della talassemia ⁽¹⁾.

Agli individui trovati positivi ed ai loro familiari veniva quindi eseguito un prelievo di sangue venoso per una più accurata valutazione quantitativa dell'attività enzimatica (determinata spettrofotometricamente su sangue conservato a — 20° C) e della talassemia (conta dei globuli rossi e curva di Price-Jones al contatore elettronico «Celloscope»; dosaggio della HbA₂ ed altri dati ematologici). Il plasma veniva conservato per la determinazione del fenotipo aptoglobinico ⁽²⁾ che, a parte l'interesse genetico, poteva essere un sistema rivelatore di un eventuale processo emolitico in atto.

Fluttuazioni stagionali dei livelli di G6PD.

I primi dati furono raccolti nelle provincie di Nuoro e di Cagliari nell'aprile del 1959. Si trattava di tre villaggi dislocati sulle alture del Gennargentu: Fonni, Desulo, Tonara, tra i 600 e i 1000 metri e di cinque villaggi marini: Galtelli, Orosei e Siniscola sulla costa orientale e Cabras e S. Giusta su quella occidentale.

I dati popolazionistici apparvero subito di notevole interesse perché mettevano in evidenza una notevole eterogeneità nella distribuzione della enzimopenia che poteva essere connessa con le già note differenze ecologiche e razziali che distinguono le popolazioni sarde.

I dati familiari per contro rivelarono frequenti eccezioni incompatibili con l'ipotesi del *linkage* al sesso come già era stato osservato dagli altri Autori che si sono occupati della eredità del favismo in Sardegna.

(1) I metodi adoperati per questo preliminare accertamento erano la prova di Motulsky per l'enzimopenia; la prova della resistenza degli eritrociti ad una soluzione clorodica 0,375 % e l'esame morfologico del sangue per la talassemia. Queste prove richiedevano solo il prelievo di poche gocce di sangue al dito.

(2) Le aptoglobine, come è noto, costituiscono un tipico esempio di polimorfismo delle proteine del plasma umano controllato da una coppia di geni autosomici senza dominanza. Esse hanno la caratteristica proprietà di legare l'Hb libera nel plasma e pertanto scompaiono durante i processi emolitici (cfr. SINISCALCO e coll.; HARRIS e coll.) [11].

Appena però furono completate sul materiale raccolto, tutte le indagini diagnostiche sopra descritte, fu subito chiaro che tali eccezioni erano soltanto apparenti e dovute precisamente: 1° alla difficoltà di individuare i soggetti enzimopenici nel corso di un processo emolitico cronico; 2° alla interazione fisiologica tra talassemia e livello della G6PD negli individui colpiti da entrambe le sindromi.

Si mise infatti in evidenza che le aptoglobine del plasma erano presenti in quantità minima o erano del tutto scomparse nella maggior parte degli individui enzimopenici e che le « eccezioni » erano rappresentate sempre da individui privi del tutto o quasi di aptoglobine, oppure talassemici.

Queste circostanze e i dati pubblicati da Marks (12) sulle variazioni quantitative della G6PD in ragione inversa alla età delle emazie, ci fecero concludere che verosimilmente le eccezioni trovate potevano essere spiegate con la presenza nel sangue periferico di questi soggetti di una più elevata aliquota di globuli rossi giovani.

Questa evenienza è, come è noto, un dato di fatto per gli individui talassemici, per essere la durata di vita media dei loro globuli rossi inferiore alla norma e potrebbe verificarsi come fenomeno di compenso (rigenerazione midollare) negli individui enzimopenici che vanno incontro ad episodi emolitici cronici di una certa entità durante la stagione delle fave.

Di recente abbiamo avuto modo di provare la fondatezza di queste ipotesi, 1° ripetendo in epoche successive la determinazione dell'attività enzimatica e della concentrazione delle aptoglobine in un certo numero di individui aberranti; 2° verificando che la frequenza degli enzimopenici nell'autunno e nell'inverno è significativamente più elevata di quella osservata in primavera; 3° studiando la distribuzione dei livelli di G6PD in collettivi di talassemici e di normali.

Le figg. 2 e 3 e la Tabella IV riassumono i risultati di queste indagini.

La fig. 2 riporta le variazioni stagionali della frequenza dell'enzimopenia che risultavano evidenti in tutti i villaggi studiati ad eccezione dei soli centri a bassa frequenza, che sono quelli montani dove non viene praticata la coltura delle fave.

La fig. 3 descrive la distribuzione dei livelli di G6PD nel sangue totale di individui talassemici e normali dei due sessi. Appare qui evidente che gli individui talassemici cadono tra i plus-varianti in ciascuna classe dei fenotipi Gd.

Quest'ultimo fenomeno, che per la verità appare poco evidente per la classe degli individui Gd (—), probabilmente per via dello scarso numero di osservazioni e per la difficoltà di porre in evidenza modesti aumenti ad un così basso livello di attività enzimatica, può essere dimostrato anche più chiaramente confrontando in ciascun individuo l'attività enzimatica della popolazione eritrocitaria totale con quella della sottopopolazione di emazie giovani selezionate con il metodo della iper-resistenza alle soluzioni ipotoniche (Marks e coll. [13]).

In assenza di talassemia l'attività della G6PD, misurata nelle emazie iper-resistenti ad una soluzione clorosodica 0,37%, risulta infatti aumentata di circa il 100% rispetto ai valori della popolazione eritrocitaria totale negli individui Gd (+) e di oltre il 500% nei Gd (-). In presenza di talas-



Fig. 2. - Variazioni stagionali della frequenza dell'enzimopenia in alcune località della Sardegna:

le due cifre si riferiscono ai rilevamenti fatti nei mesi di aprile e di ottobre.

INTERAZIONE TRA TALASSEMIA E LIVELLI G-

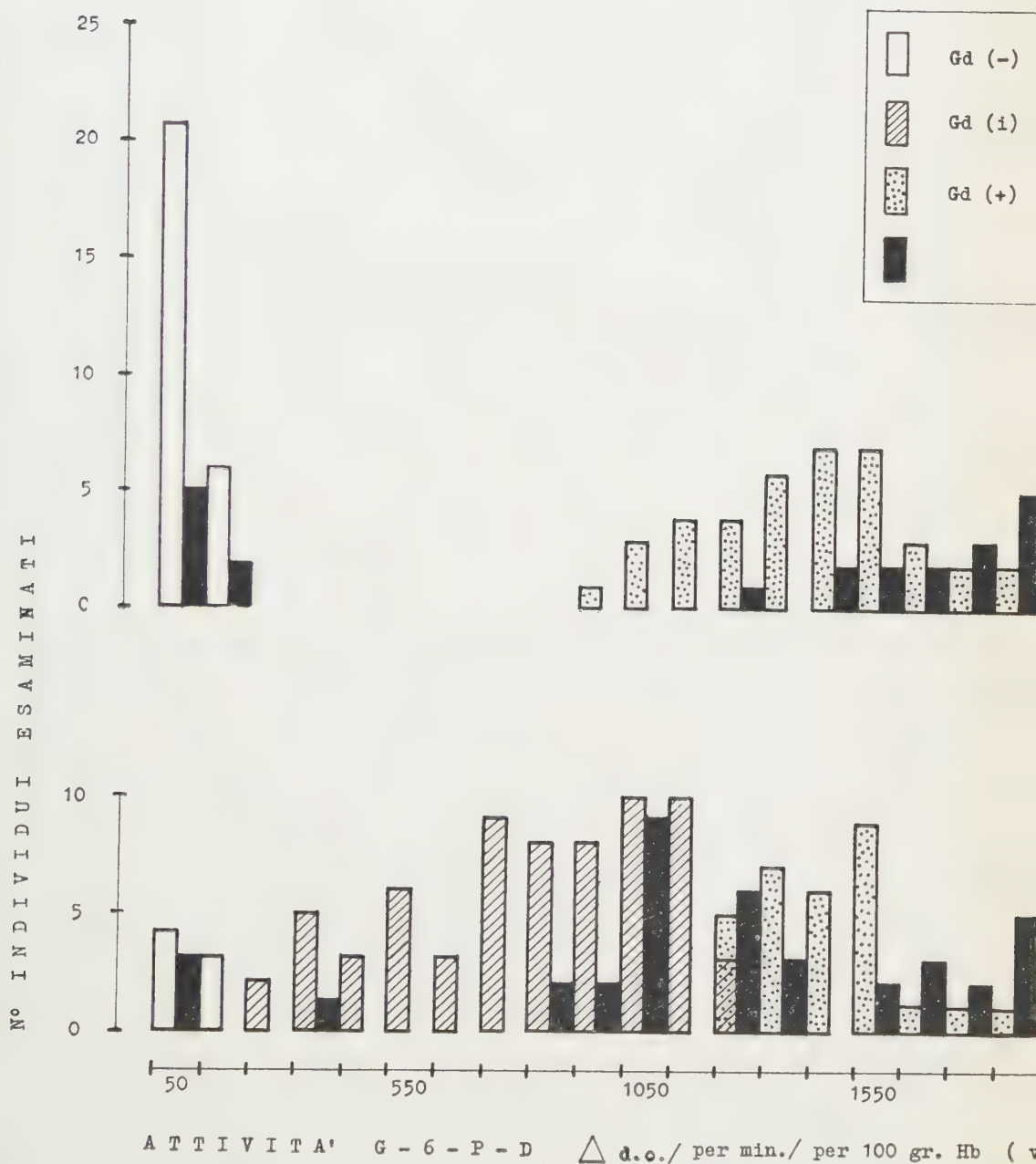


Fig. 3.

semia si hanno invece aumenti molto più modesti e precisamente del 30% per i Gd (+) e del 100% per i Gd (—) (fig. 4).

La Tabella IV riporta i valori medi dei livelli di G6PD calcolati separatamente per gli individui talassemici e non e in ciascuna classe di genotipi Gd. Sono anche riportate le soglie discriminanti tra i diversi fenotipi Gd rispettivamente per i talassemici e i non talassemici con la percentuale dell'errore di classificazione (cfr. Cavalli, 1954 [14]).

TABELLA IV.

Sesso	Fenotipo Gd	N° oss.	Medie livelli G-6-P-D	D. S.	E. S.	Limiti fiduciali medie (P = 0,05)	Soglie discriminanti tra fenotipi Gd per i Th (—) e Th (+)	Errore di classificazione
Femmine	Gd (—) i:	7	88	± 37	± 14	61-115		
	ii:	5	99	± 124	± 55	0-207		
							← i: 174	0,75%
	Gd (i) i:	60	813	± 273	± 35	744-882	ii: 460	0,17%
	ii:	24	1263	± 277	± 56	1153-1373		
							← i: 1234	6,1 %
Maschi	Gd (+) i:	24	1496	± 170	± 35	1427-1565	ii: 1643	8,0 %
	ii:	18	1944	± 218	± 51	1844-2044		
	Gd (—) i:	27	67	± 40	± 8	51-83		
	ii:	10	55	± 43	± 14	28-82		
							← i: 286	0,01%
	Gd (+) i:	52	1330	± 197	± 27	1277-1383	ii: 307	0,01%
	ii:	30	1896	± 289	± 53	1792-2000		

i: non talassemici (Th—)

ii: talassemici (Th+)

Gd (—) : individui con enzimpenia totale o quasi

Gd (i) : " " " intermedia

Gd (+) : " " " livelli di enzima normali.

N. B. — Le differenze tra le medie dei talassemici e non talassemici entro ciascun gruppo Gd sono significative al livello dell'1% tranne che per i gruppi di individui Gd (—).

Per il calcolo delle soglie discriminanti e relativi errori di classificazione cfr.: CAVALLI, 1954 [14].

Allo stato attuale delle nostre conoscenze non è possibile interpretare il significato di questa interazione fisiologica tra enzimpenia e talassemia, né siamo in grado di dire se l'associazione delle due anomalie risulti vantaggiosa o meno all'individuo portatore per quanto riguarda sia l'espressività del gene talassemico sia l'entità del rischio di crisi emolitiche da ingestione

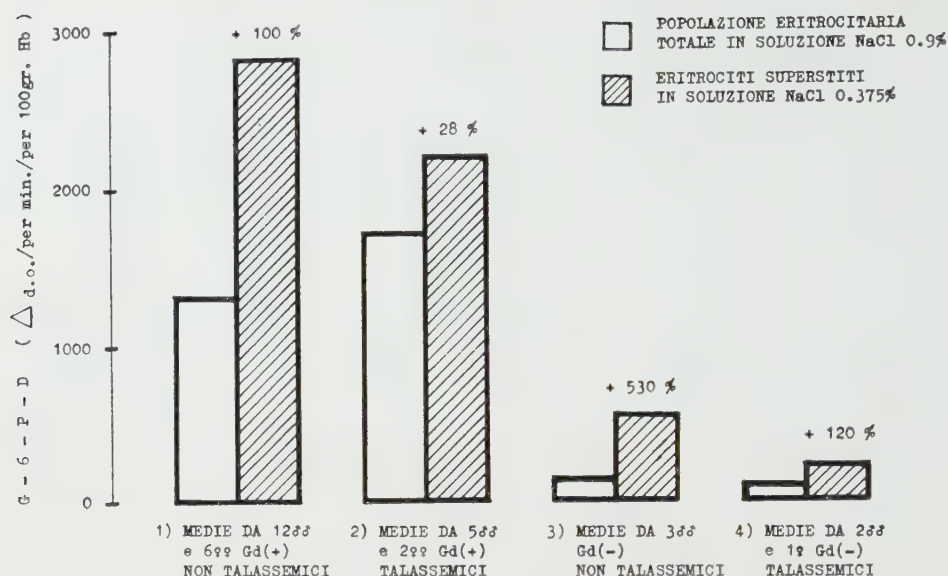


Fig. 4. - Valori medi dell'attività glucoso-6-fosfato-deidrogenasica presente in popolazioni eritrocitarie totali e in eritrociti iperesistenti.

di fave o di altri fattori tossici. Vale la pena tuttavia di sottolineare i dati riportati dalla Tabella V che sono indicativi a questo proposito pur non prestandosi ad una accurata valutazione statistica per la scarsità del numero di osservazioni. In tale tabella viene riportata l'incidenza del « favismo clinico » in 295 soggetti di ambo i sessi, di età superiore ai 50 anni, per i quali la classificazione dei fenotipi Gd e Th e la raccolta dei dati anamnestici è stata eseguita con particolare accuratezza; sembra dunque lecito poter affermare che: *a*) l'incidenza di episodi di favismo clinico tende in genere ad essere più elevata tra maschi e femmine Gd (—) rispetto alle femmine Gd (i); *b*) tra i Gd (—) sono più frequentemente colpite le femmine; *c*) in ciascuna classe di enzimopenici gli individui talassemici sembrano meno colpiti.

Da quanto fin qui esposto (usando i predetti criteri di orientamento per la diagnosi dei casi dubbi), possiamo pertanto concludere che, molto probabilmente, non vi è favismo senza enzimopenia e che pertanto la misura dell'attività della G6PD consente sempre di individuare la condizione di predisposizione al favismo.

Le osservazioni a cui si è accennato sulle variazioni stagionali del tasso di aptoglobine in soggetti con anamnesi negativa per il favismo clinico e tuttavia enzimopenici, permettono inoltre di confermare l'opinione già espressa da numerosi Autori (cfr. Marcolongo [15]) circa la esistenza di un « favismo minore » che forse si limita a lievi forme di anemie emolitiche a decorso stagionale per le quali non si osserva mai emoglobinuria perché la soglia di saturazione delle aptoglobine non viene superata.

TABELLA V.

Anamnesi relativa al favismo clinico.

		♂♂	♀♀	♂♂	♀♀	Totali
		Positiva		Negativa		
Gd (—)	N	13	4	37	5	59
	Th	2	1	18	5	26
Gd (i)	N	—	6	—	56	62
	Th	—	0	—	24	24
Gd (+)	N	—	—	52	24	76
	Th	—	—	30	18	48
		15	11	157	122	295

Tuttavia, considerata la modesta quota di enzimopenici che vanno incontro ad episodi acuti di favismo clinico, non si può fare a meno di pensare che probabilmente l'enzimopenia rappresenta la condizione necessaria ma non sufficiente per la insorgenza delle crisi itteroemoglobinuriche gravi.

Questi rapporti tra enzimopenia e favismo sono stati trattati da Carcassi in una recente monografia [15]).

È chiaro che per una corretta impostazione del problema genetico della predisposizione al favismo tre circostanze sono essenziali: 1° evitare la raccolta di dati durante la stagione della fioritura delle fave; 2° classificare il fenotipo Gd separatamente per gli individui talassemici e quelli normali ricorrendo eventualmente alla descritta prova della determinazione in doppio sul sangue totale e sulle emazie iper-resistenti; 3° non limitare la raccolta del materiale familiare ai soli casi più gravi selezionati attraverso i centri ospedalieri.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] ALVING A. S., KELLERMEYER R. W., TARLOV A., SCHRIER S., CARSON D. E., «Ann. Intern. Med.», 49, 240 (1959); BEUTLER E., «Blood», 14, 103 (1959); BEUTLER E., ROBSON M. J., BUTTENWEISER E., «J. Lab. Clin. Med.», 49, 84 (1957); CARSON D. E., FLANAGAN C. L., ICKES C. E., ALVING A. S., «Science», 124, 484 (1956).
- [2] CHILDS B., ZINKHAM W. H., BROWNE E. A., KIMBRO E. L., TORBERT J. V., «Bull. Johns Hopk. Hosp.», 102, 21 (1958).

- [3] SZEINBERG A., SHEBA C., HIRSHORN N., BODONYI E., « Bull. Res. Council of Israel », 6, 115 (1957).
- [4] SANSONE G., SEGNI G., « Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. », 32, 456 (1956); SANSONE G., PIGA A. M., SEGNI G., *Il Favismo*, Ed. Minerva Medica, 1959.
- [5] ZINKHAM W. H., LENHARD R. E., CHILDS B., « Bull. Johns Hopk. Hosp. », 102, 169 (1958).
- [6] LARIZZA P., BRUNETTI P., GRIGNANI F., VENTURA S., « Haematologica », XLIII, 205 (1958); SZEINBERG A., SHEBA C., « Israel Medical Journal », XVII, 158 (1958); CARCASSI U., CONTU L., LENZERINI L., « Arch. It. Soc. Med. Trop. Parass. », 38, 335 (1957).
- [7] SARTORI E., « Studi Saresesi », XXXV, fasc. 1-3 (1957); SARTORI E., « Acta Paed. Latina », 10, 505 (1957).
- [8] MOTULSKY A., in corso di stampa, 1960.
- [9] THUNBERG T., « Skand. Arch. Physiol. », 40, I (1920).
- [10] KORNBERG A., HORECKER B. L. in S. P. COLOWICK, N. O. KAPLAN, *Methods in Enzymology*, Academic Press, N. Y. 1955.
- [11] SINISCALCO M., SILVESTRONI E., BIANCO I., HARRIS H., ROBSON E. B., « Haematologica », XLIII, 1157 (1958); HARRIS H., ROBSON E. B., SINISCALCO M., *Ciba Foundation Symposium on the Contribution of Human Biology to Ethnology*, 1958.
- [12] MARKS P. A., « Science », 127, 1338 (1958).
- [13] MARKS P. A., JOHNSON A. B., HIRSCHBERG E., BANKS J., « Ann. N. Y. Acad. of Sciences », Vol. 75, Art. I, 95 (1958).
- [14] CAVALLI L., « Mem. Ist. It. Idrobiol. Dott. M. De Marchi », 2, 301 (1954).
- [15] CARCASSI U., *Eritroenzimopatie ed anemie emolitiche*, Ed. Omnia Medica, 1959, Pisa.

Biologia. — *Alcune osservazioni sulla morfogenesi cerebellare nel Ratto.* Nota (*) di ERNESTO CAPANNA, presentata (**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

È noto che durante la morfogenesi il cervelletto è rivestito esternamente da uno strato continuo di piccole cellule in piena attività mitotica: questo strato (detto strato extraventricolare), che è ritenuto uno strato germinativo secondario (Schaper ⁽¹⁾), scompare col completarsi della morfogenesi, ad epoche diverse dopo la nascita, a seconda delle varie specie. Il destino degli elementi proliferati da questo strato è assai controverso: infatti mentre alcuni AA. (Ramon y Cajal ⁽²⁾, Lugaro ⁽³⁾, Tello ⁽⁴⁾, ed altri), in base ad osservazioni sulla istogenesi della corteccia cerebellare ritengono che questi elementi siano i precursori dei piccoli neuroni della corteccia (*granula* e cellule stellate), altri (Roncoroni ⁽⁵⁾, Berliner ⁽⁶⁾, Raaf e Kernohan ⁽⁷⁾), in base ad osservazioni sull'ispessimento dei diversi strati della corteccia, ritengono che gli elementi extraventricolari migrino nello strato molecolare differenziandosi in elementi di questo strato.

Nell'intento di apportare un contributo alla migliore conoscenza del problema ho intrapreso una serie di osservazioni di cui nella presente Nota mi limito a riferire quelle che riguardano i risultati sull'ispessimento relativo degli strati in rapporto alle variazioni di densità cellulare (numero di cellule per unità di volume), nei vari strati della corteccia durante la morfogenesi ed al termine di questa.

Per queste ricerche mi sono servito del Ratto albino (*Rattus norvegicus* Exrl.) poiché in questo roditore la morfogenesi cerebellare è assai rapida e si svolge interamente nel periodo post-natale, rendendo così facile datare con sicurezza gli stadi di sviluppo. Il materiale (encefali interi) è stato fissato in Carnoy non acetico a vari stadi di sviluppo da 8 a 29 giorni dopo la nascita, dato che in questo periodo si realizzano le più vistose modificazioni dello strato extraventricolare.

I pezzi, inclusi in celloidina-paraffina ed orientati sul piano sagittale, sono stati affettati in serie a 5 μ di spessore; i preparati sono stati colorati

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia Comparata « G.B. Grassi » dell'Università di Roma col contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) A. SCHAPER, « Arch. f. Entwicklungsmchn. d. Organ. », 5, p. 81 (1897).

(2) S. RAMON Y CAJAL, « Internat. Monatschr. f. Anat. u. Phys. », 7, p. 12 e p. 447 (1890).

(3) E. LUGARO, « Anat. Anz. », 9, p. 710 (1894); « Arch. Ital. de Biol. » 24, p. 259 (1895).

(4) J. F. TELLO, « Trav. du Lab. de Rech. Biol. Univ. Madrid », 32, p. 1 (1938).

(5) L. RONCORONI, « Arch. Psichiatri. e Neuropat. (Torino) », 26, p. 416 (1905).

(6) K. BERLINER, « Ark. f. Mikr. Anat. », 66, p. 220 (1905).

(7) R. RAAF e J. W. KERNOHAN, « Amer. Journ. Anat. », 75, p. 151 (1944).

con la Gallocianina-cromallume secondo il metodo di Einarson⁽⁸⁾. Le osservazioni sull'ispessimento degli strati sono state eseguite su sezioni mediali del verme ripetendo più volte le misure nelle varie zone di ogni *folium* (apice, lati e fondo) e ricavandone il valore medio. Le osservazioni sulla densità cellulare sono state eseguite su sezioni sagittali mediali del X *folium* (classificazione di Larsell⁽⁹⁾), riferendo il numero di cellule ad una costante unità di volume (0,001 mm³). Ho scelto il X *folium* poiché è morfologicamente ben determinato già precocemente e di limitata estensione.

I risultati delle osservazioni sulla densità cellulare degli strati cerebellari durante la morfogenesi sono riassunti nella Tabella I; nella fig. 1 è rappresentato il variare dello spessore dei diversi strati della corteccia del cervelletto.

TABELLA I.

Densità cellulare nei diversi strati della corteccia cerebellare durante la morfogenesi.

ETÀ	Densità cellulare (N. di cellule per 0,001 mm ³)		
	Strato extraventr.	Strato molecolare	Strato granulare
8 giorni . . .	7193	1336	2307
12 » . . .	7607	1451	3137
14 » . . .	7608	1470	3016
17 » . . .	7024	915	3117
21 » . . .	—	529	3438
29 » . . .	—	346	3104

Espongo brevemente i risultati più salienti delle presenti osservazioni.

Lo spessore dello *strato extraventricolare*, dopo l'8° giorno dalla nascita, va progressivamente diminuendo sino alla scomparsa dello strato che avviene col 21° giorno di età; la densità cellulare dello strato rimane però pressoché costante, ciò in rapporto alla natura stessa dello strato che è costituito da cellule indifferenziate le quali, secondo le osservazioni di Ramon y Cajal, Lugaro ed altri, si distaccano dallo strato originario non appena iniziano il differenziamento.

Nello *strato dei granuli* si osserva tra 8 e 12 giorni un aumento della densità cellulare contemporanea all'assottigliarsi dello strato extraventricolare; questa densità rimane poi costante fino al termine della morfogenesi malgrado lo strato seguiti ad aumentare di spessore. Ciò si deve interpretare come espressione di una migrazione di elementi extraventricolari nello

(8) L. EINARSON, « Acta Pathol. et Microbiol. Scand. », 18, p. 82 (1951).

(9) O. LARSELL, « Jour. Comp. Neurol. », 97, p. 281 (1952).

strato granulare. Escludo che la causa della costante densità cellulare durante l'ispessimento dello strato dei granuli possa attribuirsi a proliferazione dallo strato ventricolare o alla residua attività mitotica *in situ*, poiché da personali osservazioni in corso (che saranno documentate in un prossimo lavoro) risulta che a questo stadio di sviluppo la proliferazione dallo strato ventricolare è ormai cessata e l'attività mitotica nello strato granulare è irrilevante.

Dopo l'esaurirsi dello strato extraventricolare (21-29 giorni dopo la nascita) lo spessore dello strato granulare diminuisce lievemente, sempre tuttavia restando costante la densità cellulare dello strato stesso. Ciò pone in evidenza l'importanza della migrazione degli elementi, extraventricolari nell'edificazione dello strato dei granuli: infatti, venendo a mancare l'apporto di questi elementi, lo strato granulare, che continua ad aumentare in superficie, diminuisce di spessore conservando costante la sua densità cellulare.

Nello strato molecolare si osserva, tra 8 e 14 giorni un lieve aumento della densità cellulare contemporanea all'assottigliarsi dello strato extraventricolare; ciò va messo in rapporto con la migrazione in atto di elementi dello strato extraventricolare attraverso lo strato molecolare; va sottolineato che gran parte degli elementi che si osservano in questo strato non sono destinati a differenziarsi *in situ*, ma procedendo oltre raggiungono lo strato granulare: essi pertanto debbono identificarsi con gli elementi bipolari descritti da diversi Autori (Ramon y Cajal, Lugaro, Addison⁽¹⁰⁾, Tello, Baffoni⁽¹¹⁾) e ritenuti precursori dei granuli. Ciò è dimostrato dal fatto, già precedentemente esposto, che l'aumentare in spessore dello strato granulare non è accompagnato da rarefazione di elementi, ma la loro densità resta costante.

Dopo il 14° giorno nello strato molecolare si osserva una sensibile rarefazione degli elementi; tale rarefazione che si intensifica dopo la scomparsa dello strato extraventricolare (21 giorni dopo la nascita) è da ritenersi connessa con l'ispessimento dello strato. La rarefazione degli elementi dello strato molecolare è dovuta anche al cessare della proliferazione dello strato

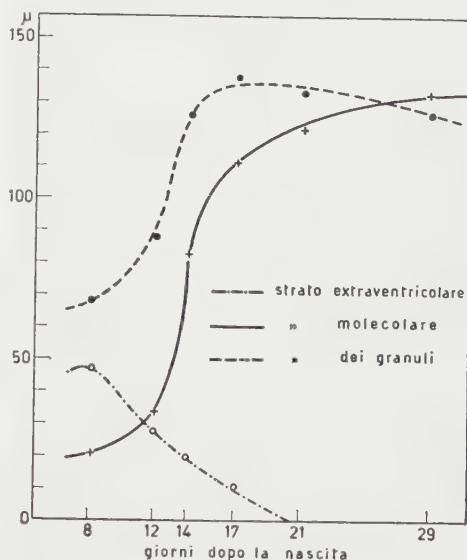


Fig. 1. - Andamento dello spessore degli strati della corteccia cerebellare durante la morfogenesi. In ascisse l'età, in ordinate lo spessore degli strati.

(10) W. H. F. ADDISON, « Journ. Comp. Neurol. », 21, p. 459 (1911).

(11) G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (VIII), 16, p. 798 (1954); « Arch. Zool. Ital. », 41, p. 1 (1956).

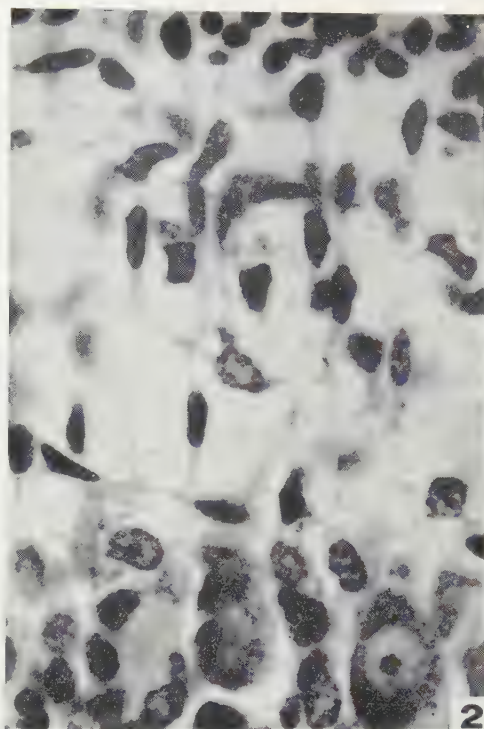
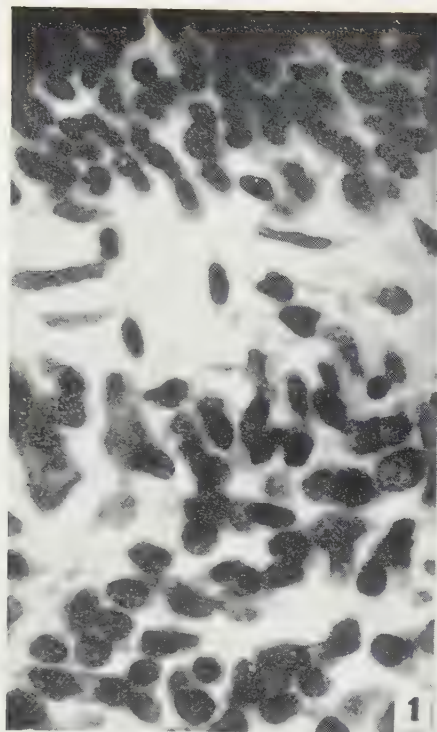
extraventricolare: infatti a questo stadio lo strato molecolare è costituito solamente da quegli elementi cellulari che vi si sono differenziati, poiché non si osservano più gli elementi bipolari destinati a terminare il loro differenziamento nello strato dei granuli.

Le figure del differenziamento istologico della corteccia cerebellare (Tavola I) confermano i risultati desunti dalle osservazioni sulla densità cellulare degli strati. È infatti facile riconoscere nello strato molecolare di individui di 8-12-21 giorni gli elementi bipolari che Ramon y Cajal, Lugaro, Tello ed altri hanno ritenuto precursori dei *granula*. Tali elementi non si osservano più a morfogenesi ultimata (dopo 29 giorni) ⁽¹²⁾.

CONCLUSIONI.

Dalle presenti osservazioni risulta che all'assottigliarsi ed all'esaurirsi dello strato extraventricolare corrisponde, oltre all'ispessirsi degli strati molecolare e granulare un aumento della densità cellulare in entrambi gli strati; mentre però nello strato granulare la densità rimane poi costante, nello strato molecolare si verifica una rarefazione degli elementi. Si interpreta il fenomeno ritenendo che gran parte degli elementi extraventricolari che si osservano migrati nello strato molecolare siano destinati a proseguire nella migrazione per raggiungere lo strato granulare e terminarvi il loro differenziamento. Questa migrazione dallo strato molecolare in quello granulare ci spiega il mantenersi di una costante densità cellulare nello strato dei granuli, nonostante l'aumento volumetrico dello strato (aumento in superficie e spessore), e nonostante che la proliferazione dallo strato ventricolare sia cessata e l'attività mitotica *in situ* sia irrilevante. Le osservazioni sull'istogenesi confermano questi dati.

(12) Ringrazio il prof. G. M. Baffoni per i consigli suggeritimi durante l'elaborazione di questa Nota.



Aspetti della migrazione degli elementi extraventricolari attraverso lo strato molecolare. Cornea cerebellare di Ratto di 8 giorni (1), 12 giorni (2), 21 giorni (3), 29 giorni (4). Gallocianina-cromalume.

COMMEMORAZIONI

Commemorazione di Luigi Brusotti

tenuta (*) dal Socio OSCAR CHISINI

Nacque, Luigi Brusotti, a Pavia nel 1877 (11 settembre) da una famiglia che aveva elevate tradizioni di cultura e di morale.

Il padre, Ferdinando, era un ingegnere, molto esperto di Fisica, che insegnava all'Istituto tecnico di Pavia, e può essere considerato un precursore di Edison avendo, prima di questi, brevettato una sua lampada elettrica a incandescenza.

Ma non solo dall'esempio del padre fu invogliato allo studio delle scienze esatte; frequentò il Liceo (classico) a Pavia e vi ebbe per professore di matematica Luigi Berzolari, il cui insegnamento, limpido e suggestivo, lo attrasse appunto alle matematiche, che furono per tutta la vita l'oggetto principale, ma non unico, delle sue attività intellettuali; e verso il Berzolari ebbe sempre un'amicizia riverente, ma affettuosa e cordiale.

Conclusi con onore gli studi liceali, passò a studiar matematica nella Università di Pavia, e vi si laureò con lode (e in quei tempi le lauree con lode erano assai rare) presentando una tesi su di un difficile argomento propostogli dall'Aschieri: la tesi fu svolta in modo brillante ed originale, anche se per qualche risultato, a insaputa sua e dell'Aschieri, altri l'avèva preceduto (e per questo la tesi non fu pubblicata come in sé avrebbe meritato).

L'anno accademico successivo lo passò a Pisa a perfezionarsi presso la Scuola normale, dove frequentò i corsi del Dini, del Bertini e del Bianchi: una tale triade di grandi maestri ben difficilmente si sarebbe potuta allora trovare riunita in una stessa Università.

Ritornato a Pavia vi conseguì il diploma di Magistero (disgraziatamente ora scomparso dai nostri ordinamenti) e per cinque anni accrebbe le sue conoscenze matematiche e migliorò la sua didattica lavorando, come assistente, accanto al Berzolari, al Formenti e all'Aschieri.

Si hanno in questo periodo le sue prime pubblicazioni da cui appaiono già brillanti qualità di semplicità e di chiarezza, precisione e autonomia: ricordiamo, ad esempio la sua nuova, ed elegante, dimostrazione di un teorema (noto) di calcolo combinatorio e alcune ricerche sulle curve razionali piane o iperspaziali.

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

Quantunque già allora apparisse chiara la sua felice inclinazione alla ricerca scientifica, nel 1906 si lasciò attrarre dall'insegnamento medio che aveva visto accetto ed onorato da matematici di primo piano quali il Berzolari ed il Pincherle: insegnò dapprima nei Licei di Foggia e di Como, quindi – e più a lungo – al Liceo di Sondrio e al Liceo « Berchet » di Milano e – in fine – all'Istituto tecnico « Bordoni » di Pavia: in queste scuole ebbe allievi (e val la pena citare il Sindaco Greppi di Milano) che anche a distanza di tempo lo ricordano e pubblicamente gli hanno dimostrato ammirazione e riconoscenza.

L'insegnamento medio lo lasciò quando, nel 1926, in seguito a concorso, fu nominato professore di ruolo alla cattedra di Geometria analitica e proiettiva della Università di Cagliari.

Ma anche nel periodo in cui insegnava nelle scuole secondarie aveva ampiamente curato la ricerca scientifica ed anche tenuto corsi universitari; e questa attività appunto gli valse la cattedra universitaria. Sono, infatti di questi anni le sue prime, numerose ed importanti ricerche sulle questioni di realtà riguardanti le curve algebriche piane, e alcune note di Geometria algebrica classica e di Geometria differenziale. D'altra parte, conseguita nel 1910 la libera docenza in Geometria analitica, tenne a Pavia vari corsi liberi su differenti capitoli di Geometria; nel 1921–22 fu incaricato del corso di Matematiche complementari e nel 1922–23 di quello di Geometria superiore, e tale incarico fu mutato in comando nel 1923–24; anche l'Algebra Egli aveva insegnato, al Politecnico di Milano, in un corso accelerato del 1919.

A Cagliari rimase due anni, tenendovi anche, per incarico, il corso di Geometria superiore; ebbe poi l'onore di essere chiamato a Pisa come successore del Bianchi sulla cattedra di Geometria analitica, e tale cattedra tenne per tre anni insieme con l'incarico del corso di Matematiche complementari. E finalmente da Pisa passò a Pavia: vi insegnò, come cattedra di ruolo, Geometria analitica, proiettiva e descrittiva fino al 1937, anno in cui si trasferì alla Geometria superiore, e tenne per incarico numerosi altri insegnamenti, fra cui più spesso quello di Matematiche complementari.

Col novembre 1947 fu collocato fuori ruolo e col novembre 1952, raggiunti i limiti di età, fu messo a riposo e nominato professore emerito. Conservò tuttavia continui e sinpatichi contatti con la sua Università e più in particolare con l'Istituto di Geometria di cui ebbe la direzione fino al 1953, anno in cui questa passò a V. E. Galafassi suo degno e devoto allievo.

Il caso volle che Lui, così amante della città natale, terminasse i suoi giorni terreni da quella lontano, a Padova, dove – incurante degli anni e della salute da tempo malferma – si era recato a trovare parenti stretti e carissimi: la morte lo colse il 30 aprile 1959.

A Pavia ritornò la sua salma e vi riposa accanto ai genitori, onorato e rimpianto da quanti – e sono moltissimi – lo conobbero e conseguentemente lo stimarono ed amarono.

* * *

Fin qui ho solo ricordato sommariamente lo sviluppo cronologico della vita accademica di Luigi Brusotti, con qualche vago accenno alla sua opera scientifica: questa intendo presentare ora, sempre nella sua evoluzione temporale, limitandomi a quello che è ragionevolmente consentito per materia tanto specializzata.

Le pubblicazioni del periodo 1902-1905 sono le prime, e riguardano argomenti diversi sui quali il nostro saggia, per così dire, le proprie capacità: relazioni fra covarianti, calcolo combinatorio, curve razionali normali dello spazio quadridimensionale, curve piane razionali con tre punti di iperosculazione, piramidi a $n + 1$ vertici dello spazio a n dimensioni.

Le ricerche dal 1907 al 1910 hanno maggior elevatezza e carattere più omogeneo: concernono le quadriche e i loro fasci; le serie lineari e le corrispondenze considerate sui circuiti reali di una curva algebrica piana che ne abbia il massimo numero; il modo di costruire curve piane siffatte e – più in generale – la costruzione di curve di dato tipo mediante il « metodo di piccola variazione » che verrà da Lui ampiamente e magistralmente usato anche nel seguito.

Su questo ordine di problemi ritorna nel 1913, e prosegue per vari anni (fino al 1917) aggiungendo successivamente metodi costruttivi perfezionati e concetti nuovi per ottenere curve piane d'ordine assegnato dotate del massimo numero di circuiti. I risultati conseguiti sono ben più generali e significativi di quelli (assai scarsi) raggiunti da Harnach e da Hilbert nel medesimo ordine di questioni.

Frattanto (1916) si era anche dedicato a un problema quanto mai complesso e delicato, quello della esistenza e della costruzione effettiva di curve algebriche gobbe (reali) di dati caratteri algebrici, i cui circuiti siano concatenati fra loro secondo uno schema assegnato.

Se si pensa che ancora oggi, pur lasciando cadere ogni vincolo di algebricità e procedendo nel campo puramente topologico, non si sanno caratterizzare e classificare tutti i tipi di avvolgimenti di linee spaziali, fra di loro e sopra se stesse, ben si comprende come fosse necessaria qualche limitazione opportuna, che solo la felice intuizione del ricercatore poteva intravedere e la sua abile tecnica utilizzare. E Luigi Brusotti ebbe appunto la felice intuizione e l'abile tecnica: ne è risultata una ampia Memoria degli « Annali di Matematica » in cui il problema, ridotto, viene completamente risolto.

Dal 1918 al 1921 si ha un'ampio gruppo di lavori (12) prevalentemente dedicati ai fasci di curve piane reali per quanto riguarda la realtà dei loro punti base e dei punti doppi che abbassano il genere della particolare curva cui vengano ad appartenere: qui sono essenziali i suoi teoremi di esistenza. In questo stesso periodo (1918) si ha anche una breve ed elegante Nota, relativa a un teorema di Brill, che costituisce un perfezionamento di altra analoga Nota di L. Berzolari presentata dal Berzolari stesso al termine della

propria: è questo un indice significativo dell'acutezza del Brusotti e della cordialità del Berzolari.

Nel periodo 1922–1928 la produzione scientifica del nostro attinge molteplici problemi, tutti di una certa importanza. Una prima Nota tende a portare nel campo reale la teoria, iniziata dal Severi, relativa alle famiglie di curve algebriche iperspaziali che contengono come caso limite multilateri variamente connessi. Il passaggio dal campo complesso a quello reale porta naturalmente restrizioni che modificano alquanto e – in un certo senso – ampliano i risultati raggiunti nel passato; qui, come negli analoghi problemi del piano, gioca essenzialmente il metodo di piccola variazione che il Brusotti adopera traendone molte interessanti conseguenze.

Un difficile problema di Geometria numerativa viene poi risolto elegantemente con l'uso di fecondi classici metodi di Geometria algebrica, quali la conservazione del numero e la rappresentazione dello S_3 rigato sulla quadrica di Klein; è anche interessante un suo contributo a proposito della curvatura proiettiva di una linea piana. Ma i più importanti lavori di questo periodo sono quelli dedicati a dimostrare l'esistenza, e dare la costruzione, di modelli algebrici che rispecchino la topologia proiettiva dell'allacciamento: appartiene precisamente al 1928 l'ampia e complessa Memoria Lincea che è, e resta, fondamentale per questo ordine di ricerche.

Nel periodo che va dal 1932 al 1938 l'attività del Nostro è in parte presa da biografie, da pubblicazioni di carattere precipuamente divulgativo e da commemorazioni: vi rifulge l'ampia cultura matematica, l'abilità letteraria, la comprensione del valore della Scienza anche non più attuale e degli uomini che la coltivarono. Ma non mancano nuove ricerche originali, come lo studio sulle trecce di Artin (che figura nel volume di scritti matematici dedicati a Luigi Berzolari), e vasti complementi a ricerche precedenti, come l'ampia Memoria pubblicata negli « Annali della Scuola Normale di Pisa » dove – fra l'altro – si dimostra che il modello algebrico associato ad un sistema di circuiti spaziali può essere ottenuto con curve il cui genere è fissato a priori in modo arbitrario.

Col 1939 riprende lo studio dei fasci reali di curve algebriche per estenderlo alle curve tracciate su di una quadrica reale. L'indagine si presentava assai delicata per l'inaspettato diverso comportamento che si ha secondo che la quadrica sia o non a punti iperbolici; precisamente il Brusotti dimostra che per ogni famiglia di curve algebriche sopra una quadrica reale a punti iperbolici esistono fasci (algebricamente generici) a punti base e centri critici tutti reali, mentre un fascio di coniche appartenenti ad una quadrica a punti ellittici ha non reali o i punti base o i centri critici. Nello stesso anno riprende, esteso alle superficie, il problema dei modelli algebrici: dimostra che un tale modello esiste per ogni sistema di falde chiuse prive di singolarità e di punti comuni, e ciò in qualunque caso in cui si verifichi la inattesa condizione che il suddetto sistema ammetta a sua volta un modello per cui esista una retta che non lo incontri. Interessante una Nota, ancora dello stesso anno, riguardante un caso particolare di piccola variazione.

Nel periodo 1940-1949 le ricerche del Nostro sono rivolte ad argomenti diversi: fra le relative pubblicazioni hanno particolare importanza due memorie degli «Annali di Matematica», la prima, di carattere istituzionale, riguardante le premesse topologiche allo studio dei fasci reali di curve algebriche sopra una superficie algebrica reale; l'altra relativa alle curve algebriche reali nello spazio euclideo ed in quello iperbolico. Interessante un inaspettato e brillante collegamento fra un semplice (ma non tanto) teorema di Geometria elementare e le conseguenze che Egli ne trae nel campo complesso in relazione alle forme binarie cubiche.

È di questo periodo una dotta commemorazione di Giuseppe Gherardelli.

Il decennio che segue è principalmente dedicato a scritti vari: questioni didattiche, conferenze, divulgazioni, recensioni, articoli storici, commemorazioni, a cui si mescolano la solenne celebrazione di Luigi Cremona e alcune importanti ricerche scientifiche. Fra le questioni didattiche va segnalato in particolar modo l'articolo *ad hoc* inserito nella «Enciclopedia delle Matematiche elementari» edita dall'Hoepli, veramente prezioso per i docenti di matematica in generale e più particolarmente per i professori delle scuole secondarie; fra le commemorazioni caratteristiche è quella di Luigi Berzolari, nella quale appare luminoso «il lungo studio e il grande amore» nei riguardi del Maestro.

Fra le pubblicazioni scientifiche di questo periodo sono particolarmente interessanti una Nota, inserita nel «Bulletin de l'Académie Royale de Belgique», che riguarda alcune questioni di Geometria suggerite dalla teoria delle equazioni a derivate parziali totalmente iperboliche, ed una acuta Nota storico-critica a proposito della caratterizzazione della retta negli spazi euclidei; con la quale si chiude la lunga serie delle sue pubblicazioni scientifiche.

* * *

La produzione scientifica del Brusotti che ho tratteggiata gli procurò, naturalmente, parecchi riconoscimenti ufficiali: fu nominato Membro effettivo dell'Istituto Lombardo, Socio corrispondente dell'Accademia nazionale dei Lincei e della Società reale delle scienze di Liegi, Presidente della Società italiana di Scienze fisiche e matematiche «Mathesis», membro della Commissione italiana per l'insegnamento della Matematica; gli fu anche decretata la medaglia d'oro dei benemeriti della Scuola, della Cultura e dell'Arte. Ma la sua opera non aveva per scopo siffatti riconoscimenti, bensì la serena soddisfazione dell'animo che godeva nello scoprire le armoniche verità delle Matematiche e amava trasferirle nei giovani allievi.

Ampiamente colto anche fuori del campo delle Matematiche, fu un raffinato umanista, conversatore piacevole, dissertatore acuto e abile, giudice coscienzioso ed obbiettivo, strenuo sostenitore della giustizia e della verità; così mi si rivelò nei diversi tempi in cui ci trovammo insieme, specie nei vari periodi in cui entrambi partecipavamo ad una stessa commissione giudicatrice di concorso o ad altre riunioni.

Ligio al dovere, severo con se stesso, compativa e perdonava gli errori altrui, rispettando le idee di ciascuno ed evitando, sempre che possibile, di arrecare un qualunque dispiacere al prossimo; in breve: fu un vero signore dell'800 con tutti i pregi di tale epoca ormai lontana. Molto appropriata e felice è la frase che - in occasione del suo collocamento a riposo - fu pronunciata dal Rettore prof. Fraccaro: «Caro Brusotti, io non so se tu hai mai pensato a farti uno stemma; se tu lo farai ti consiglio di mettervi solo una retta: questo è il tuo stemma».

Amò profondamente la famiglia, la patria, gli allievi e gli amici, e da tutti fu molto riamato; così il ricordo di Lui vive e vivrà in coloro che - direttamente o indirettamente - ne conoscono le virtù, e che - al pari di Lui - amano il buono, il vero ed il giusto.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Anziano Crocco chiede di essere dispensato dalla presidenza e delega, a tale ufficio, il Collega Cassinis che lo segue nell'ordine di anzianità.

Il Socio Anziano Cassinis formula, a nome dei Soci tutti, il fervido voto che le condizioni di salute del Presidente Giordani possano presto migliorare. Dà poi la parola al Socio Chisini che commemora il compianto Collega prof. Brusotti.

Il Presidente ringrazia l'oratore per le sue elevate parole e ricorda le altissime qualità di scienziato e di uomo del Collega scomparso, al quale egli era unito da antichi e profondi vincoli di amicizia che solo la morte poteva troncare. Si rende anche interprete della commossa adesione del Politecnico di Milano, ove il prof. Brusotti insegnò per qualche tempo e ove lo si ricorda con devozione e affetto.

Comunica quindi che il Decano dell'Accademia, Socio Giorgio Dal Piaz, impossibilitato ad intervenire alla commemorazione a causa del suo attuale stato di salute, ha inviato una lettera pregando la Presidenza e i Colleghi di considerarlo presente in ispirito alla cerimonia in memoria del carissimo Amico al quale lo legano ricordi indimenticabili.

Un messaggio di adesione è stato anche inviato dal prof. Silvio Cinquini, Preside della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università di Pavia, mentre è intervenuto alla commemorazione il prof. Vittorio Emanuele Galafassi, già assistente e poi successore del prof. Brusotti nella cattedra di Geometria Superiore in quell'Università.

Il Socio Anziano Cassinis rinnova infine ai familiari del compianto Collega, proff. Bianchi e G. B. Dal Piaz e alle loro Consorti, presenti alla seduta, l'espressione del più vivo cordoglio dell'Accademia e suo personale per la scomparsa dell'illustre Matematico.

Il Presidente comunica quindi la dolorosa notizia della morte del Socio Corrispondente prof. Maria Bakunin e dei Soci Stranieri proff. Max von Laue e Victor Madsen.

Maria Bakunin, Socio Corrispondente nella Categoria III (Sezione Chimica), deceduta il 17 aprile u.s., iniziò giovanissima la sua produzione scientifica e continuò a lavorare malgrado le non lievi difficoltà dei tempi e le traversie che, in conseguenza della guerra, colpirono il suo laboratorio e la sua abitazione privata. Due problemi hanno occupato una gran parte della sua attività: il meccanismo della sintesi di Perkin-Ogliarolo e le isomerie dei composti della serie cinnamica, con particolare riguardo alle condizioni più adatte per la trasformazione degli uni negli altri. Ma, sopra di ogni altra sua attività, va considerata l'opera assidua che la signora Bakunin svolse nel campo dell'insegnamento, sia contribuendo ad incrementare l'attrezzatura degli istituti chimici napoletani, sia educando un folto stuolo di allievi, molti dei quali hanno raggiunto la cattedra universitaria.

Max von Laue, Socio Straniero nella Categoria III (Fisica, Chimica e Applicazioni), deceduto il 24 aprile u.s., fu un fisico geniale, che aprì un nuovo vasto capitolo in quella disciplina permettendo lo studio della struttura dei cristalli e la determinazione delle lunghezze d'onda dei raggi X.

Victor Madsen, Socio Straniero della Categoria IV (Geologia, Paleontologia, Mineralogia e applicazioni), è morto fin dal 16 luglio 1947, ma la notizia è stata comunicata soltanto ora dal Socio Nörlund al Collega Picone. Il Madsen fu Direttore dell'Istituto Geologico di Copenaghen e autore di importanti studi sulla geologia in Danimarca e diede particolari contributi alla cognizione dei terreni glaciali ed in genere quaternari e alla classificazione dei terreni terziari e paleozoici. Fu anche Presidente della « Dante Alighieri » di Copenaghen.

Alla memoria degli illustri Colleghi scomparsi il Socio Anziano Cassinis eleva un pensiero di reverente omaggio.

COMUNICAZIONI VARIE

Il Presidente porge il cordiale saluto della Classe al prof. Monroe Martin, Direttore dell'Istituto di Meccanica dei Fluidi e Matematica Applicata della Università del Maryland (U.S.A.) e al prof. J. Sebastião e Silva, docente di Analisi Matematica dell'Università di Lisbona, che assistono oggi ai lavori della Classe.

Il Presidente dà quindi lettura del testo di un appello, rivolto dal Consiglio delle Scienze del Giappone, agli scienziati francesi per la sospensione degli esperimenti atomici nel Sahara e la Classe delibera di inviare la sua adesione all'appello stesso.

Il Socio Anziano Cassinis, infine, comunica, nell'eventualità che la notizia possa interessare qualche Collega, che dal 21 al 27 luglio p. v. avrà luogo a Olympia (Londra) la III Conferenza Internazionale di Elettronica applicata alla Medicina.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Socio G. B. Dal Piaz presenta, anche a nome del Collega prof. Angelo Bianchi, il volume XXI (anni 1959-60) delle « Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia della Università di Padova », con le seguenti parole:

« Ho l'onore di presentare all'Accademia, a nome anche del Collega prof. Angelo Bianchi, il volume XXI (anni 1959-60) delle "Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia della Università di Padova" da noi dirette.

« Il volume, uscito in questi giorni, contiene dieci lavori che trattano svariati argomenti di geologia, paleontologia, giacimenti minerari e petrografia. Esso si apre con uno studio del mio compianto Assistente dott. Fran-

cesco Ferasin sul "Complesso di scogliera" cretaceo del Veneto, al quale fanno seguito due lavori di geologia regionale, l'uno sui monti a nord di Arco nel Trentino e l'altro sulla valle del Cordevole. Il volume comprende inoltre varie monografie paleontologiche sulla flora dei calcari grigi liassici del Veneto (in inglese), su un nuovo genere di trilobite del Permiano del Sosio in Sicilia, su un nuovo genere di rettile protorosauro permiano del Trentino orientale e sui gasteropodi della ricca fauna cassiana di Cortina d'Ampezzo, dovute queste due ultime al nostro Consocio prof. Leonardi. Ricorderò infine le memorie sulle mineralizzazioni metallifere di Correboi in Sardegna, sulla radioattività di rocce del giacimento della Bedovina presso Predazzo e sulla petrografia di alcune formazioni eruttive e metamorfiche del Karakorum a opera di allievi del prof. Bianchi.

«La pubblicazione di questo volume, con le sue numerose tavole fotografiche e le carte geologiche a colori, è stata resa possibile grazie ai contributi finanziari generosamente accordati anche in quest'ultimo biennio dal Consiglio Nazionale delle Ricerche, dall'Università degli Studi di Padova e dall'Associazione Nazionale Imprese Produttrici e Distributrici di Energia Elettrica (ANIDEL).

«Mi sia pertanto consentito rivolgere da questa sede un sentito ringraziamento ai tre benemeriti Enti per il valido aiuto ancora una volta concesso al nostro periodico e di segnalare agli illustri Colleghi Accademici questo lodevole esempio di proficua collaborazione fra istituti scientifici e grandi complessi industriali ».

Il Socio Sansone presenta all'Accademia il Volume I in lingua inglese dell'Opera: « Giovanni Sansone – Johan Gerretsen, Lectures on the theory of Functions of a complex variable », ricavato dalla terza edizione in lingua italiana, edita nel 1950, del I Volume « Teoria delle funzioni di una variabile complessa » di G. Sansone, con ampliamenti e rifacimenti di J. Gerretsen.

Il volume contiene tutte quelle parti fondamentali della teoria delle funzioni olomorfe che si ritengono indispensabili a chi voglia poi intraprendere studi speciali; la materia è divisa in otto capitoli dei quali il sesto riguarda le funzioni intere di ordine finito; il settimo le serie di *Dirichlet*, la funzione zeta di *Riemann*, l'integrale di *Laplace*; l'ottavo la sommabilità delle serie di potenze fuori del cerchio di convergenza, le formule sommatorie e le serie asintotiche.

Molte figure accompagnano il testo, la stampa è veramente perfetta secondo lo stile della Casa Editrice *P. Noordhoff* di Groningen.

Il prof. Cassinis si rallegra vivamente con i Colleghi G. B. Dal Piaz e Sansone per l'importanza delle opere da essi illustrate.

Il Socio Anziano Cassinis presenta quindi il volume « Giudizi sull'opera trentennale dell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo », nel quale il Collega Picone, prossimo ormai a lasciare ad altri la responsabilità della direzione dell'I.N.A.C., ha creduto opportuno, al fine di indicare ai suoi successori il considerevole valore che egli trasmetterà nelle loro mani, riunire i giu-

dizi dati sulla trentennale opera dell'Istituto da scienziati e studiosi del mondo intero.

Il prof. Cassinis ringrazia il Socio Picone e si compiace sinceramente con lui per la benemerita opera scientifica che egli ha svolto.

Invita quindi il Collega Cotronei ad illustrare personalmente il suo volume dal titolo « Naturalismo, biologia e conoscenza ».

Il Socio Cotronei ringrazia e mette in evidenza che egli, con la suddetta opera, si è proposto di inserire la biologia, con la natura dei suoi problemi attuali, nel quadro generale dei procedimenti scientifici ed in quello, ancora più vasto, del dibattito delle idee che oggi possiamo definire della filosofia delle scienze. Dopo aver premesso che, a suo avviso, i problemi biologici debbono essere valutati nella loro problematica generale e non come argomenti descrittivi, l'oratore osserva che nel suo libro ha tenuto a mettere in risalto due concetti fondamentali, sempre presenti nella storia del pensiero scientifico e filosofico: il concetto cioè degli antagonismi e quello dell'unità e della molteplicità, integrati nella totalità funzionale. In sostanza, il prof. Cotronei tende ad una visione obbiettiva della natura, nella quale è inquadrata anche la biologia perché questa, scienza di osservazione, di comparazione e di esperimento, non deve essere separata da tutti i legami culturali che la uniscono al mondo naturale. Si tratta dunque di una concezione naturalistica che si fonda sull'unità della scienza e che tende alla giusta obbiettiva valutazione dei fatti osservati e alla logica coordinazione di essi.

Il Socio Cotronei conclude che egli considera il saggio ora illustrato come il suo « congedo », ormai imminente, dalla vita universitaria.

Il Socio Anziano Cassinis esprime al Collega Cotronei le sue più vive felicitazioni insieme con l'affettuoso augurio che egli possa continuare ancora per molti anni la sua appassionata attività scientifica.

Il prof. Cassinis presenta infine, il fascicolo II (febbraio 1960) dei Rendiconti, al quale seguirà, fra qualche settimana, il III.

Il Segretario Accademico presenta le pubblicazioni inviate in omaggio.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci Sergi, Montalenti, Cappelletti, Segre, D'Ancona, Tonzig, Quilico, Caglioti, Giacomello, Margaria, Rossi-Fanelli, Stefanelli, Vardabasso, Piontelli, Onorato (a nome del Socio Panichi) e Picone (a nome del Socio Nörlund).

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

BRUFANI M., DURANTI D., GIACOMELLO G. e ZAMBONELLI L. – Struttura cristallina del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico (pres. dal Corrisp. G. GIACOMELLO).

PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A. – Sovratensione di idrogeno su monocristalli di bismuto (pres. dal Corrisp. R. PIONTELLI).

ALIETTI A. – Ulteriori osservazioni sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro (Appennino Emiliano), (pres. dal Corrisp. P. GALLITELLI).

BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A. G., ROMEI L. e SINISCALCO M. – Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. – Nota III. DISTRUZIONE delle frequenze geniche per il locus *Gd* in Sardegna. Interazione con la malaria e la talassemia al livello popolazionistico (pres. dal Corrisp. G. MONTALENTI).

COSTA G. e DE ALTI G. – Decomposizione termica del rame metile in alcool metilico (pres. dal Socio V. CAGLIOTI).

FURLANI C. – Su una possibile approssimazione elettrostatica alla struttura del ferrocene e dei suoi analoghi (pres. dal Socio V. CAGLIOTI).

SINISCALCO M., MOTULSKY A. G., LATTE B. e BERNINI L. – Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. – Nota II. Dati familiari. Associazione genica con il Daltonismo (pres. dal Corrisp. G. MONTALENTI).

TRAVERE R. e BIANCHETTI G. – Sintesi di cicloalchen-I-il-etilamine (pres. dal Socio L. CAMBI).

TUA C. e MARRÈ E. – Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. – XXV. Azione dell'acido deidroascorbico su crescita e respirazione (pres. dal Socio S. TONZIG).

VACIAGO A. – Sulla struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina (pres. dal Corrisp. G. GIACOMELLO).

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 14 maggio 1960

- CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE. — *Elenco dei lavori eseguiti o in via di esecuzione nell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo - dal 1937 al Dicembre 1959*. Roma, Tipografia Pio X, 1960. Pp. 81, in-8° (Pubblicazioni dell'Istituto per le Applicazioni del Calcolo, n. 560).
- *L'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo «Inac». Argomenti di Ricerca-Struttura - Pubblicazioni*. 1^a ed. aggiornata al 1° maggio 1959. Roma, Tipografia Pio X, 1959. Pp. 59, in-8°.
- COTRONEI Giulio. — *Naturalismo biologia e conoscenza*. Perugia, Libreria Natale Simonelli Editrice, 1960. Pp. 155, in-8° (Quaderni della Sezione Perugina della Società Italiana di Biologia Sperimentale pubblicati sotto il patronato dell'Università degli Studi di Perugia, 24).
- ERMOLENKO I. N. — *Spektroskopija v himii oksislennyh celljuloz*. Minsk, Izdatel'stvo Akademii Nauk BSSR, 1959. Pp. 292, in-8°.
- FEDOROV L. I. — Vedi: SEVERDENKO V. P. i FEDOROV L. I.
- GERRETSEN Johan. — Vedi: SANSONE Giovanni e GERRETSEN Johan.
- Giudizi sull'opera trentennale dell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo*. Roma, Tipografia Pio X, 1959. Pp. VIII-172, in-8°.
- JAPAN (THE SECOND) CONGRESS ON TESTING MATERIALS. — *Proceedings*. Compiled by the Editorial Committee of Japan Congress on Testing Materials with Cooperation of the Science Council of Japan. Kyoto, The Japan Society for Testing Materials, 1959. Pagin. varia, in-8°, con figg.
- LYKOV A. V. i MIHAJLOV Ju. A. — *Teorija perenosa energii i veščestva*. Minsk, Izdatel'stvo Akademii Nauk, 1959. Pp. 330, in-8°.
- Materialy VII soveščanija po Ljuminescencii (Kristallofosfory)*. Moskva, 26 ijunja-3 ijulja 1958 g. Tartu, Akademija Nauk Ėstonskoj SSR, 1959. Pp. 391, in-8°, con figg.
- Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova*. Vol. XXI, 1959-60.
- MIHAJLOV Ju. A. — Vedi: LYKOV A. V. i MIHAJLOV Ju. A.
- NOVOGRUDSKIJ D. M. — *Počvennyj gumus i mikrobiologičeskie faktory ego obrazovanija*. Alma-Ata, Izdatel'stvo Akademii Nauk Kazahskoj SSR, 1959. Pp. 95, in-8°.
- POLACCO Giuseppe. — *Del moto e della relatività in generale*. Libro V ed ultimo: *Sistemi di moto - Conclusioni*. Roma, presso l'Autore, 1960. Pp. 49, in-4° (In ciclostile).
- Pr ix (Le) International de Médecine «Antonio Feltrinelli» pour 1959 décerné à Gaston Ramon par l'Académie «dei Lincei» (Rome, 3 et 4 juin 1959)*. S. n. t. Pp. 32, in-8°, con figg.
- SANSONE Giovanni e GERRETSEN Johan. — *Lectures on the theory of functions of a complex variable*. Vol. I: *Holomorphic functions*. Groningen, P. Noordhoff, 1960. Pp. 10 prelimin. n. n. - 488, in-8°, con figg.
- SEVERDENKO V. P. i FEDOROV L. I. — *Prokatka v mašinostroenii*. Minsk, Izdatel'stvo Akademii Nauk BSSR, 1959. Pp. 172, in-8°, con figg.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 7 giugno 1960

Presiede il Socio anziano GINO CASSINIS

NOTE DI SOCI

Analisi matematica. — *Ancora sullo spettro in un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari.* Nota ⁽¹⁾ del Socio MAURO PICONE ^(**).

In una Nota pubblicata in questi « Rendiconti » ⁽¹⁾ ho considerato il sistema di equazioni integrali lineari:

$$(1) \quad \sum_{j=1}^n \int_{A_j} K_{ij}(x_i, y_j, \lambda) \varphi_j(y_j) dy_j = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

nel quale

A_j ($j = 1, 2, \dots, n$) designa un insieme misurabile di punti di uno spazio euclideo a r_j dimensioni;

$K_{ij}(x_i, y_j, \lambda)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) una funzione complessa, quasi continua, nell'insieme $A_i \times A_j$, per qualsivoglia valore complesso del parametro λ ;

$\varphi_j(y_j)$ una funzione complessa quasi continua nell'insieme A_j ;

con lo scopo di dare alcune limitazioni concernenti l'insieme dei valori di λ (*autovalori*) per ciascuno dei quali esiste un vettore φ non nullo (*autosoluzione*), di componenti $\varphi_1(x_1), \varphi_2(x_2), \dots, \varphi_n(x_n)$, soluzione del sistema (1), insieme che ho colà chiamato e chiamo anche qui, *spettro* dell'equazione nel parametro λ .

(*) Compilata nell'Istituto Nazionale per le Applicazioni del Calcolo.

(**) Presentata nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) M. PICONE, *Sullo spettro in un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari*, seduta del 14 dicembre 1957.

Nella Nota stessa,

se p indica un numero positivo, dico che una funzione complessa $f(x)$, quasi continua nell'insieme misurabile A , appartiene alla classe $C_p(A)$ se $|f(x)|^p$ riesce sommabile in A , alla classe $C_\infty(A)$ se essa è pseudolimitata in A , designando con q il numero positivo per cui è

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1,$$

se $p > 1$, l'infinito positivo se $p = 1$;

se H indica una matrice quadrata d'ordine n , con gli elementi $H_{ij}(x_i, y_j)$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$) indipendenti da λ , funzioni complesse, quasi continue negli insiemi $A_i \times A_j$, dico che la matrice appartiene alla classe $C_{p_1 p_2 \dots p_n}$, se, per quasi tutti i punti x_i di A_i , il suo elemento H_{ij} è funzione di y_j appartenente alla classe $C_{p_j}(A_j)$ e la funzione

$$\left(\int_{A_j} |H_{ij}(x, y_j)|^{p_j} dy_j \right)^{1/p_j},$$

alla classe $C_{p_i}(A_i)$;

se φ indica un vettore, di componenti $\varphi_i(x_i)$ ($i = 1, 2, \dots, n$), funzioni complesse del punto x_i , quasi continue negli insiemi A_i , dico che il vettore appartiene alla classe $\Gamma_{p_1 p_2 \dots p_n}$, se è $p_i \geq 1$ e la componente $\varphi_i(x_i)$ appartiene alla classe $C_{q_i}(A_i)$.

Ciò posto, sussiste il seguente

TEOREMA. - Se, essendo $p_i \geq 1$ ($i = 1, 2, \dots, n$), la matrice H appartiene alla classe $C_{p_1 p_2 \dots p_n}$, è hermitiana, si ha cioè

$$H_{ij}(x_i, y_j) \equiv H_{ji}(y_j, x_i),$$

e, per ogni vettore φ della classe $\Gamma_{p_1 p_2 \dots p_n}$, è definita positiva, si ha cioè, per ogni tale vettore non nullo

$$\bar{\varphi} * H * \varphi \equiv \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int_{A_i} \bar{\varphi}(x_i) dx_i \int_{A_j} H_{ij}(x_i, y_j) \varphi_j(y_j) dy_j > 0,$$

allora, se è

$$(2') \quad K_{ij}(x_i, y_j, \lambda) \begin{cases} = H_{ij}(x_i, y_j), & \text{per } i \geq j, \\ = \lambda H_{ij}(x_i, y_j), & \text{per } i < j, \end{cases}$$

oppure

$$(2'') \quad K_{ij}(x_i, y_j, \lambda) \begin{cases} = \lambda H_{ij}(x_i, y_j), & \text{per } i > j, \\ = H_{ij}(x_i, y_j), & \text{per } i \leq j, \end{cases}$$

lo spettro nel parametro λ , per l'equazione (1), supposti la matrice H e il vettore φ delle classi ora dette, è, se esiste, **esterno al cerchio del piano complesso λ , con centro nell'origine e raggio uno.**

DIMOSTRAZIONE. - In virtù delle ipotesi, ha, intanto, senso l'equazione (1) e $\bar{\varphi} * H * \varphi$ ha un valore reale, determinato e finito. Se λ e φ sono autovalore

e autosoluzione per l'equazione (1), si ha, supposte, per esempio, verificate le (2'), indicata con $K(\lambda)$ la matrice che ha gli elementi $K_{ij}(x_i, y_j, \lambda)$

$$(3) \quad 0 = \bar{\varphi} * K(\lambda) * \varphi = \alpha + \lambda\beta + \bar{\beta},$$

essendo

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \int_{A_i} \bar{\varphi}_i(x_i) dx_i \int_{A_i} H_{ii}(x_i, y_i) \varphi_i(y_i) dy_i,$$

$$\beta = \sum_{i < j}^{1, n} \int_{A_i} \bar{\varphi}_i(x_i) dx_i \int_{A_j} H_{ij}(x_i, y_j) \varphi_j(y_j) dy_j.$$

Si ha, d'altra parte, per ipotesi

$$(4) \quad 0 < \bar{\varphi} * H * \varphi = \bar{\varphi} * K(1) * \varphi = \alpha + \beta + \bar{\beta}$$

donde, sottraendo la (3) dalla (4), $(1 - \lambda)\beta > 0$ e quindi $\lambda \neq 1$, e, detto μ un numero positivo, $\beta = \mu/(1 - \lambda)$.

Posto tale valore di β nella (3), si trova, per essere $\alpha > 0$,

$$\frac{\lambda}{1 - \lambda} + \frac{1}{1 - \lambda} = -\frac{\alpha}{\mu} < 0$$

e quindi $|\lambda|^2 > 1$, moltiplicando per il numero positivo $(1 - \lambda)(1 - \bar{\lambda})$.

Nella mia Nota citata, nell'enunciato del teorema, in luogo della frase finale sottolineata, si trova, erroneamente, la seguente

reale ed esterno all'intervallo $(-1, 1)$.

Devo al dott. C. R. De Prima, del Dipartimento di Matematica Applicata dell'Istituto di Tecnologia di Pasadena, con una sua recensione alla mia Nota (2), il rilievo di questo errore e vivamente lo ringrazio per avere egli attentamente esaminato il contenuto della Nota stessa e constatato con ciò, l'errata trascrizione di una formola che ha causato l'errore. Egli si esprime testualmente così:

« Incidentally, theorem I is incorrect, since in this case the spectrum of (1) need not be real; actually the spectrum does lie $|\lambda| \geq 1$, $\lambda = 1$ excluded ».

Ma, come assicura la dimostrazione esposta, si può affermare che $|\lambda| > 1$.

(2) C. R. DE PRIMA, MAURO PICONE, *Sullo spettro di un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari* [« Mathematical Reviews », vol. 20, No. 11, dicembre 1959, p. 1179].

Magnetofluidodinamica. — *Sulle superficie d'onda in magnetofluidodinamica.* Nota I (*) del Corrisp. CATALDO AGOSTINELLI.

1. Una questione di notevole interesse nella magnetofluidodinamica e della quale si sono già occupati diversi Autori ⁽¹⁾, è quella della determinazione del fronte d'onda in una propagazione ondosa, utilizzando il metodo ben noto delle caratteristiche di un sistema differenziale ⁽²⁾. In queste ricerche non mi risulta che si sia andati più in là della determinazione dell'equazione differenziale dalla superficie d'onda, deducendo, in base a differenti ipotesi semplificative, i diversi modi, o le diverse velocità con cui il fronte può avanzare, con particolare riguardo alle onde piane.

In questa nota I, riferendomi a un fluido compressibile, di alta conduttività elettrica, tale da poterla ritenere infinita, e nell'ipotesi di Alfvén che si possa trascurare la corrente di spostamento in confronto della corrente di conduzione, stabilisco intanto, con metodo vettoriale omografico e nel modo più rapido possibile, l'equazione differenziale della superficie d'onda.

Considero quindi, nella Nota II, le onde epicentrali nel caso particolarmente importante in cui la velocità delle onde di Alfvén è costante in grandezza e direzione, e la velocità del suono nel mezzo che si considera sia pure costante, ciò che corrisponde all'ipotesi di un fluido isoterma, come esso si può ritenere nelle questioni cosmogoniche. In questo caso la superficie d'onda va espandendosi col tempo omoteticamente intorno all'origine ed essa viene qui determinata in termini finiti con procedimento in parte geometrico e in parte algebrico, mediante l'eliminazione di un parametro. Ho ottenuto così che la superficie d'onda è una superficie algebrica del 12° ordine, simmetrica rispetto alla direzione del campo magnetico. Nel caso particolare in cui la grandezza della velocità delle onde di Alfvén sia uguale a quella del suono, essa si riduce ad una coppia di piani simmetrici rispetto all'origine, ad una sfera con centro nell'origine e ad una superficie algebrica del 6° ordine, rotonda, schiacciata in corrispondenza dei poli e iscritta in detta sfera. Questo risultato mostra che il campo magnetico ha per effetto di schiacciare la superficie d'onda nel senso della sua direzione.

(*) Presentata nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) Cfr. per esempio HERLOFSON, *Magneto-hydrodynamic waves in a compressible fluid conductor* («Nature», 165, 1020-1021 (1950)); N. S. ANDERSON, *Longitudinal magneto-hydrodynamic waves* («J. Acoust. Soc. Amer.», 25, 529-532 (1953)); G. CARINI, *Condizioni di compatibilità dinamica nella teoria delle onde magnetoidrodinamiche* («Ist. Lombardo Sci. Lett.», Rend. Cl. Sci. mat. nat., 87, 433-438 (1954)); R. NARDINI, *Sui fronti d'onda nella magnetoidrodinamica* («Rivista di Matematica della Univ. di Parma», 7, 3-32 (1956)).

(2) T. LEVI-CIVITA, *Caratteristiche dei sistemi differenziali e propagazione ondosa* (Zanichelli, Bologna 1931).

2. Le equazioni della magnetofluidodinamica, nel caso in cui si trascuri la corrente di spostamento, e la conduttività elettrica si possa ritenere infinita, col solito significato dei simboli, sono notoriamente

$$(1) \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + \operatorname{rot}(\mathbf{H} \wedge \mathbf{v}) = 0, \quad (2) \quad \operatorname{div} \mathbf{H} = 0$$

$$(3) \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mu}{4\pi\rho} \operatorname{rot} \mathbf{H} \wedge \mathbf{H} - \frac{1}{\rho} \operatorname{grad} p + \mathbf{F}$$

$$(4) \quad \frac{d\rho}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Considerando la discontinuità delle derivate prime del campo magnetico \mathbf{H} , della velocità \mathbf{v} e della densità ρ , attraverso un'eventuale superficie d'onda $\varphi(x_1, x_2, x_3, t) = \text{cost.}$, dalle equazioni precedenti si deducono le seguenti

$$(5) \quad \Delta \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} + \Delta \operatorname{rot}(\mathbf{H} \wedge \mathbf{v}) = 0, \quad (6) \quad \Delta \operatorname{div} \mathbf{H} = 0,$$

$$(7) \quad \Delta \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mu}{4\pi\rho} (\Delta \operatorname{rot} \mathbf{H}) \wedge \mathbf{H} - \frac{1}{\rho} \Delta \operatorname{grad} p,$$

$$(8) \quad \Delta \frac{d\rho}{dt} + \rho \Delta \operatorname{div} \mathbf{v} = 0.$$

Se indichiamo ora con \mathbf{h}, \mathbf{w} i vettori caratteristici che rappresentano rispettivamente la discontinuità delle derivate prime del campo magnetico e della velocità attraverso la superficie d'onda, risulta

$$\Delta \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \mathbf{h},$$

$$\Delta (\operatorname{rot} \mathbf{H} \wedge \mathbf{v}) = \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{v} \cdot \mathbf{h} - \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{h} \cdot \mathbf{v} + \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{w} \cdot \mathbf{H} - \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{H} \cdot \mathbf{w},$$

$$\Delta \operatorname{div} \mathbf{H} = \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{h}.$$

Tenendo conto della (6) e osservando che $\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{v}$, la (5) diventa

$$(9) \quad \frac{d\varphi}{dt} \mathbf{h} + \operatorname{grad} \varphi \wedge (\mathbf{H} \wedge \mathbf{w}) = 0.$$

Da questa, come dalla condizione $\Delta \operatorname{div} \mathbf{H} = 0$, risulta $\operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{h} = 0$, e quindi il vettore caratteristico \mathbf{h} è tangente alla superficie d'onda. Si ha inoltre $\mathbf{h} \wedge \mathbf{w} \times \mathbf{H} = 0$; cioè i vettori caratteristici \mathbf{h}, \mathbf{w} sono complanari col campo magnetico \mathbf{H} .

Si ha ancora

$$\Delta \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{v} \right) \mathbf{w} = \frac{d\varphi}{dt} \mathbf{w}, \quad \Delta \operatorname{rot} \mathbf{H} = \operatorname{grad} \varphi \wedge \mathbf{h},$$

e nell'ipotesi che la pressione p sia funzione della densità ρ , indicando con δ il parametro di discontinuità delle derivate di ρ , si ottiene

$$\Delta \frac{d\rho}{dt} = \delta \cdot \frac{d\varphi}{dt}, \quad \Delta \operatorname{grad} p = \frac{dp}{d\rho} \Delta \operatorname{grad} \rho = \frac{dp}{d\rho} \delta \cdot \operatorname{grad} \varphi, \quad \Delta \operatorname{div} \mathbf{v} = \operatorname{grad} \varphi \times \mathbf{w}$$

e le equazioni (7) e (8) diventano

$$(10) \quad \frac{d\varphi}{dt} \mathbf{w} + \frac{\mu}{4\pi\rho} \mathbf{H} \wedge (\text{grad } \varphi \wedge \mathbf{h}) + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{d\rho} \delta \cdot \text{grad } \varphi = 0,$$

$$(11) \quad \delta \cdot \frac{d\varphi}{dt} + \rho \text{grad } \varphi \times \mathbf{w} = 0.$$

Le equazioni (9), (10) e (11), che costituiscono le condizioni di *compatibilità dinamica* danno luogo a sette equazioni lineari omogenee nei sette parametri h_i, w_i ($i = 1, 2, 3$), e δ , i primi sei dei quali sono le componenti cartesiane dei vettori caratteristici \mathbf{h}, \mathbf{w} . L'eliminazione di queste quantità fornisce, come si sa, l'equazione differenziale alle derivate parziali delle varietà caratteristiche relative al sistema differenziale (1), (2), (3), (4).

Ora, ricavando δ dalla (11), \mathbf{h} dalla (9) e sostituendo nella (10) si ottiene l'equazione

$$\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 \mathbf{w} - \frac{\mu}{4\pi\rho} \mathbf{H} \wedge \{\text{grad } \varphi \wedge [\text{grad } \varphi \wedge (\mathbf{H} \wedge \mathbf{w})]\} - \frac{dp}{d\rho} \text{grad } \varphi \times \mathbf{w} \cdot \text{grad } \varphi = 0,$$

che è lineare omogenea nel solo vettore caratteristico \mathbf{w} . Introducendo le *diadi* $H(\mathbf{H}, \text{grad } \varphi)$, $H(\text{grad } \varphi, \mathbf{H})$, $H(\text{grad } \varphi, \text{grad } \varphi)$, essa si può scrivere

$$(12) \quad \left[\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 - \frac{\mu}{4\pi\rho} \{H^2 \cdot H(\text{grad } \varphi, \text{grad } \varphi) - \mathbf{H} \times \text{grad } \varphi (H(\mathbf{H}, \text{grad } \varphi) + \right. \\ \left. + H(\text{grad } \varphi, \mathbf{H})) + (\mathbf{H} \times \text{grad } \varphi)^2\} - \frac{dp}{d\rho} H(\text{grad } \varphi, \text{grad } \varphi)\right] \mathbf{w} = 0.$$

Ponendo

$$(13) \quad V_s^2 = \frac{dp}{d\rho}, \quad \mathbf{V}_a = \sqrt{\frac{\mu}{4\pi\rho}} \mathbf{H}$$

ed inoltre

$$(14) \quad A = \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 - (\text{grad } \varphi \times \mathbf{V}_a)^2, \quad B = \text{grad } \varphi \times \mathbf{V}_a,$$

essendo V_s la velocità del suono nel mezzo che si considera, \mathbf{V}_a il vettore velocità delle onde di Alfvén, ed A, B , quantità scalari, la (12) diventa

$$[A - (V_a^2 + V_s^2) H(\text{grad } \varphi, \text{grad } \varphi) + B (H(\mathbf{V}_a, \text{grad } \varphi) + H(\text{grad } \varphi, \mathbf{V}_a))] \mathbf{w} = 0,$$

o più semplicemente

$$(15) \quad (A + \alpha) \mathbf{w} = 0,$$

avendo indicato con α l'omografia vettoriale

$$(16) \quad \alpha = B (H(\mathbf{V}_a, \text{grad } \varphi) + H(\text{grad } \varphi, \mathbf{V}_a)) - (V_a^2 + V_s^2) H(\text{grad } \varphi, \text{grad } \varphi).$$

La (15) mostra che l'omografia $A + \alpha$ è *degenere*, e pertanto è nullo il suo *invariante terzo*, cioè

$$(17) \quad I_3(A + \alpha) = 0,$$

la quale non è altro che l'equazione ottenuta uguagliando a zero il determinante dei coefficienti delle tre equazioni lineari omogenee nelle tre compo-

nenti cartesiane del vettore \mathbf{w} , cui dà luogo la (15). La (17) è pertanto, in sintesi, la cercata equazione differenziale delle varietà caratteristiche.

In base ad una nota formula di calcolo vettoriale omografico ⁽³⁾ la (17) equivale alla

$$(17') \quad A^3 + A^2 I_1 \alpha + A I_2 \alpha + I_3 \alpha = 0.$$

Essendo l'omografia vettoriale α definita dalla (16), si ottiene

$$I_1 \alpha = 2 B^2 - (V_a^2 + V_s^2) (\text{grad } \varphi)^2, \quad I_2 \alpha = -B^2 [V_a^2 (\text{grad } \varphi)^2 - B^2], \quad I_3 \alpha = 0$$

e pertanto l'equazione (17') si scinde nelle due seguenti

$$(18) \quad A \equiv \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 - (\text{grad } \varphi \times \mathbf{V}_a)^2 = 0,$$

$$(19) \quad A^2 + A [2 B^2 - (V_a^2 + V_s^2) (\text{grad } \varphi)^2] - B^2 [V_a^2 (\text{grad } \varphi)^2 - B^2] = 0.$$

La prima corrisponde ad onde che si propagano con velocità uguale alla componente normale della velocità delle onde di Alfvén. In quanto alla (19) essa si può scrivere anche

$$(A + B^2)^2 - (A + B^2) (V_a^2 + V_s^2) (\text{grad } \varphi)^2 + V_s^2 B^2 (\text{grad } \varphi)^2 = 0,$$

e osservando che per la (14) è $A + B^2 = \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2$, si ha infine

$$(20) \quad \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^4 - (V_a^2 + V_s^2) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 (\text{grad } \varphi)^2 + V_s^2 (\text{grad } \varphi \times \mathbf{V}_a)^2 (\text{grad } \varphi)^2 = 0,$$

la quale, prescindendo dalla (18) è la cercata equazione differenziale della superficie d'onda.

Nel caso in cui all'esterno del fronte d'onda vi sia la quiete ($\mathbf{v} = 0$), e quindi $\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial t}$, ponendo al solito

$$(21) \quad p_0 = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad ; \quad p_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad , \quad (i = 1, 2, 3) \quad ; \quad \mathbf{p} = \text{grad } \varphi$$

$$\mathbf{p}^2 \equiv (\text{grad } \varphi)^2 = g^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$$

la (20) diventa

$$(22) \quad p_0^4 - (V_a^2 + V_s^2) p_0^2 \cdot g^2 + V_s^2 (\mathbf{p} \times \mathbf{V}_a)^2 \cdot g^2 = 0,$$

e se indichiamo con

$$(23) \quad V \equiv -p_0/g = -\frac{\partial \varphi}{\partial t} / \text{mod grad } \varphi$$

la velocità di propagazione del fronte d'onda, si ha $p_0 = -Vg$, e la (22) porge

$$(24) \quad V^4 - (V_a^2 + V_s^2) V^2 + V_s^2 (\mathbf{V}_a \times \mathbf{n})^2 = 0,$$

(3) Cfr. C. BURALI-FORTI e R. MARCOLONGO, *Analisi Vettoriale generale - Trasformazioni lineari*, Cap. I, § 1, n. 4 (6) (Zanichelli, Bologna 1929).

dove \mathbf{n} è il versore della normale alla superficie d'onda. La (24), che è una equazione di 2° grado in V^2 , fornisce per V^2 , come si riconosce facilmente, due valori entrambi reali e positivi, uno minore del più piccolo dei due valori V_a^2, V_s^2 , e l'altro maggiore del più grande di essi. Quindi in valore assoluto sono possibili due velocità di propagazione.

Risolvendo la (22) rispetto a p_0 , nel caso più generale in cui V_a, V_s sono variabili col tempo e con le coordinate x_1, x_2, x_3 del punto, si ha una equazione della forma

$$(25) \quad p_0 + H(p_1, p_2, p_3; x_1, x_2, x_3; t) = 0,$$

con

$$H = \mp \left\{ \frac{1}{2} (V_a^2 + V_s^2) g^2 \pm g [(V_a^2 + V_s^2)^2 g^2 - 4 V_s^2 (p \times V_a)^2]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Ricordando i valori (21) di p_0 e p_i , la (25) si può considerare l'equazione di Hamilton-Jacobi, in cui è incognita la funzione $\varphi(x_1, x_2, x_3, t)$, corrispondente al sistema hamiltoniano

$$(26) \quad \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}, \quad (i = 1, 2, 3),$$

dove H è omogenea di 1° grado in p_1, p_2, p_3 . Le (26) sono le equazioni differenziali delle curve caratteristiche, o *bicaratteristiche* (cfr. T. Levi-Civita, loco citato, § 6, n. 3), relative al nostro sistema differenziale.

Astronomia. — *Sul calcolo delle orbite planetarie. Nuova impostazione del problema e determinazione diretta della soluzione unica che questo ammette.* Nota I ^(*) del Socio VITTORIO NOBILE.

1. Sul problema del calcolo delle orbite planetarie, ossia della determinazione numerica delle costanti che intervengono nelle equazioni finite del moto orbitale dei pianeti, si è fermata con rinnovato interesse la mia attenzione in occasione di un ritorno relativamente recente sui risultati di alcuni miei studi anteriori coi quali ero pervenuto ad una soluzione teorica del tutto rigorosa del fondamentale problema del riferimento pei moti stellari ⁽¹⁾. Questo abbinamento si è verificato perché i due problemi, sebbene sotto ogni riguardo differentissimi, rientrano tuttavia, per ragioni inerenti allo sviluppo matematico delle corrispondenti teorie — ragioni che appariranno più oltre e che sono di essenziale importanza pel raggiungimento, nei due casi, di soluzioni univoche e dirette — in una medesima notevolissima categoria contrassegnata da tipici caratteri fondamentali.

La ripresa degli studi più antichi si rendeva necessaria perché la possibilità di una applicazione pratica effettiva di procedimenti già da me indicati al fine di ottenere « moti propri » rigorosamente definiti e correttamente dedotti rimaneva, in questo secondo tempo (1957), ancora ostacolata da talune complicazioni di calcolo che occorreva necessariamente eliminare, ciò che a prima vista appariva non facile. Quelle complicazioni dipendevano dal fatto che le incognite principali da determinare (le componenti della rotazione assoluta di un triedro mobile intermedio T) sono inseparabili da altre nove incognite (quelle che caratterizzano il potenziale galattico) in un sistema comprendente necessariamente dodici equazioni quadratiche, sistema la cui completa risoluzione poteva sembrare inevitabile per assicurare la conoscenza di quell'unica soluzione che il problema astronomico comporta e che non pareva possibile isolare, con operazioni preliminari, da quelle estranee che il sistema medesimo ammette.

Indotto, in considerazione dell'importanza massima del problema, a rielaborare la seconda parte della trattazione originaria, cioè quella concernente la forma definitiva da dare alle equazioni ⁽²⁾, mi è stato facile rilevare come con l'imporre alla soluzione cercata le condizioni espresse dalle dodici predette non venga completamente effettuata l'impostazione del problema, in quanto

(*) Presentata nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) *Postulati fondamentali e sistemi di riferimento per la dinamica dell'ammasso galattico.* « Memorie della Soc. Astron. Italiana », Nuova serie, vol. IV, Roma 1928.

(2) *Il problema del riferimento pei moti stellari e la sua essenziale connessione con quello della ricerca del potenziale galattico. La soluzione rigorosa del complesso dei due.* « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei » (Classe di Scienze fis., mat. e nat.), vol. XX, fasc. 6; vol. XXI, fasc. 5 e vol. XXII, fasc. 1.

che le equazioni medesime debbono bensì necessariamente essere verificate dalle incognite corrispondenti alla speciale soluzione che si cerca, ma non permettono di individuarla direttamente - ossia di distinguerla preventivamente da altre soluzioni estranee al problema - perché quella soluzione deve verificare una ulteriore essenziale condizione la quale deve essere esplicitamente riconosciuta e introdotta ed è la seguente: i valori che le dodici incognite assumono nella soluzione « astronomica » *debbono intendersi del tutto indipendenti dalla scelta delle stelle alle quali si riferiscono i dati di osservazione*. Ciò risulta dall'equazione fondamentale ⁽³⁾ dedotta dalle relazioni che legano i movimenti di una data stella rispetto al triedro mobile T con gli elementi incogniti da determinare, relazione la quale sussiste per *qualunque* stella dell'intorno che si considera e non soltanto per quelle i cui dati di osservazione sono utilizzati per formare le equazioni di condizione. Ed è non meno importante il notare come l'equazione-tipo sia stata stabilita in base al significato intrinseco che gli enti incogniti assumono *nel caso della soluzione astronomica*, significato che non è riferibile a *nessuna* delle altre soluzioni del sistema delle dodici equazioni necessarie. Tali soluzioni rimangono pertanto del tutto estranee al problema astronomico; esse verificano solo determinate relazioni algebriche con determinati numeri e rimane naturalmente escluso che possano verificare analoghe relazioni quando quei numeri (i dati di osservazione corrispondenti a particolari stelle) vengano a cambiare.

2. Segue da quanto innanzi che se si estende la raccolta dei dati di osservazione in modo da formare un numero di equazioni superiore a dodici, tutte queste dovranno ammettere una soluzione comune, la quale, per quanto si è detto, non potrà esser diversa da quella rispondente al problema astronomico: considerazione questa che mostra già chiaramente la possibilità di pervenire alla conoscenza della soluzione medesima *con sole operazioni lineari*. Per precisare il procedimento, molto ovvio, da seguire e il numero delle equazioni necessarie per applicarlo, notiamo che, detto μ il numero totale di quei termini contenenti incognite i quali siano algebricamente distinti (non simili), se consideriamo fra tali termini quelli non lineari e in essi i gruppi monomî formati con sole incognite, questi monomî, riguardati come *nuove*

(3) È utile far presente la forma di quella equazione. Essa può scriversi

$$\left| \begin{array}{ccc} (\sigma s)_x + 2(q\dot{\gamma} - r\ddot{\beta}) + \ddot{\alpha} & q\gamma - r\beta + \dot{\alpha} & \alpha \\ (\sigma s)_y + 2(r\dot{\alpha} - p\dot{\gamma}) + \ddot{\beta} & r\alpha - p\gamma + \dot{\beta} & \beta \\ (\sigma s)_z + 2(p\dot{\beta} - q\dot{\alpha}) + \ddot{\gamma} & p\beta - q\alpha + \dot{\gamma} & \gamma \end{array} \right| = 0.$$

In tale equazione, corrispondente ad una generica stella S dell'intorno considerato, \mathbf{s} rappresenta il versore del vettore S—O (O origine del triedro T) e σ una omografia vettoriale dipendente dal potenziale galattico in S e dalla rotazione istantanea del triedro T (cfr. Nota 2^a qui citata). Sono inoltre indicate con α, β e γ le componenti di \mathbf{s} (coseni direttori della direzione OS), con $\dot{\alpha}, \dot{\beta}, \dot{\gamma}$ e $\ddot{\alpha}, \ddot{\beta}, \ddot{\gamma}$ le derivate prime e seconde rispetto al tempo di tali componenti e con p, q, r e $\dot{p}, \dot{q}, \dot{r}$, rispettivamente, le componenti della rotazione istantanea ω di T e le loro derivate temporali.

incognite, e compresi come tali linearmente nelle equazioni, non potranno assumere, nella soluzione comune (unica e sicuramente esistente), altri valori se non quelli compatibili con le relazioni note intercedenti fra le incognite accessorie e le dodici originarie. Formate dunque μ delle dette equazioni, *si sarà costruito un sistema lineare la cui risoluzione porterà direttamente alla conoscenza della soluzione singolare cercata.*

Nel caso del problema qui ricordato le equazioni, quadratiche fra dodici incognite, comprenderebbero, se *complete*, 90 termini dipendenti dalle incognite, ma le equazioni sono, nel caso considerato, incomplete e il numero μ si riduce a 45. La risoluzione di un sistema lineare di tante equazioni sarebbe, certo, con gli ordinari procedimenti di calcolo, una operazione alquanto laboriosa, ma è quasi inutile far presente come l'impiego dei moderni mezzi tecnici di calcolo numerico dei quali si può attualmente disporre permetta di alleggerire di molto il compito.

Le particolari circostanze che hanno permesso, nel caso del problema qui accennato, di conseguire l'importantissimo risultato di *linearizzare* le corrispondenti equazioni di condizione si presentano anche in altri problemi delle scienze applicate nei quali è possibile una trattazione matematica. Quelle caratteristiche circostanze sono:

a) sicurezza sulla *unicità* della soluzione cercata;

b) disponibilità non limitata di dati di osservazione, in modo che possano formarsi equazioni di condizione in numero superiore a quello delle incognite ⁽⁴⁾.

3. È facile ora mostrare come nella predetta categoria di problemi possa farsi rientrare quello del calcolo delle orbite. La via che si presenta in maniera immediata come la più diretta e naturale per poter determinare numericamente gli elementi di un'orbita planetaria (cioè le costanti introdotte con l'integrazione delle equazioni dinamiche del moto eliocentrico del pianeta) è certamente quella di risolvere rispetto alle dette costanti le equazioni finite del moto, assumendo come dati i valori delle coordinate del pianeta dedotti da osservazioni eseguite in tempi diversi. Si è condotti così a sistemi di equazioni ordinarie: sistemi certamente non semplici e ciò in primo luogo perché i dati necessari non sono tutti deducibili con misure dirette dall'osservatore terrestre (trattandosi di grandezze relative alle posizioni eliocentriche, ciò che porta ad introdurre relazioni sussidiarie fra le coordinate relative a riferimenti diversi), inoltre perché alcune fra le equazioni sono trascendenti.

Passo ora ad accennare brevemente ad una impostazione del problema delle orbite con cui non solo vengono poste in evidenza le complicazioni accennate, per le quali ogni tentativo di risoluzione diretta e completa di un siste-

(4) Si noti che, sussistendo la condizione b) le equazioni del sistema potranno essere senz'altro considerate come linearmente indipendenti, perché il caso contrario (determinante nullo), del tutto eccezionale, potrebbe essere sempre evitato col sostituire a qualcuna delle equazioni primitive qualche altra corrispondente a differenti dati di osservazione.

ma del tipo predetto si rende praticamente inattuabile, ma appare anche chiara, pel verificarsi delle due tipiche condizioni precisate, la possibilità di applicare ad uno dei due sistemi parziali nei quali quello completo può scindersi il procedimento di linearizzazione che ha permesso di superare, nel caso del problema precedentemente accennato, analoghe difficoltà algoritmiche.

In quanto al sistema in questione, sebbene quello completo sia, come già detto, non semplice, ovvio e soprattutto naturale è il procedimento che porta a formare le nove equazioni che lo compongono. Detta $S\xi\eta\zeta$ una terna di assi coordinati ortogonali con l'origine nel centro del Sole, col piano $S\xi\eta$ coincidente con quello dell'eclittica media corrispondente ad una data epoca e con la terna degli assi orientata secondo le convenzioni adottate nell'astronomia sferica per la definizione delle coordinate eclittiche, si indichino, rispetto a tale terna, con ξ, η, ζ le coordinate rettangolari del pianeta P al tempo t e con x, y, z quelle (note) del centro T della Terra al medesimo tempo. I valori di queste ultime si attribuiranno, in un primo calcolo, alla posizione dell'osservatore, rimandando le lievi modifiche relative a correzioni di parallasse e di aberrazione planetaria ad un secondo tempo: pertanto in base a valori già abbastanza esatti delle distanze geocentriche del pianeta. Come dati di osservazione si assumeranno i coseni direttori della semiretta TP; si intenderanno inoltre tali valori α, β, γ già corretti dall'aberrazione bradleyana e i tempi delle singole osservazioni riferiti ad un meridiano unico. Ciò premesso, detta ρ la distanza TP al tempo t , si avranno le relazioni

$$(1) \quad \xi = x + \rho\alpha \quad , \quad \eta = y + \rho\beta \quad , \quad \zeta = z + \rho\gamma$$

dalle quali con l'eliminazione della ρ si deducono le due

$$(2) \quad \gamma(\xi - x) - \alpha(\zeta - z) = 0 \quad , \quad \gamma(\eta - y) - \beta(\zeta - z) = 0.$$

A ciascuna osservazione, cioè a ciascuna terna di valori ottenuti per α, β, γ , corrisponderanno così due relazioni distinte fra le coordinate rettangolari eliocentriche del pianeta. Se dunque si pensano sostituite in tali equazioni alle dette coordinate le espressioni che la teoria del moto kepleriano assegna a quelle variabili quali funzioni dei sei elementi ellittici e del tempo, la impostazione completa del sistema potrà ritenersi, a rigore, effettuata, dato che i tre valori dell'anomalia eccentrica, che appaiono nelle espressioni di ξ, η, ζ come nuove incognite e si riferiscono ai tempi delle tre osservazioni, sono in realtà funzioni note di due dei cinque elementi già introdotti e di un sesto (tempo del passaggio del pianeta al perielio) oltreché del tempo di osservazione. Data però la natura trascendente di tali funzioni, le loro espressioni non possono essere introdotte esplicitamente nelle sei relazioni fondamentali corrispondenti alle (2); si considereranno pertanto le tre anomalie eccentriche come nuove incognite legate alle precedenti da tre altre equazioni. Potrà così anzitutto formarsi un sistema di otto equazioni dalle quali rimane escluso l'elemento τ (tempo del passaggio al perielio). Nelle prime sei di queste otto sono compresi i seguenti elementi: longitudine del nodo ascendente e inclinazione del piano dell'orbita, designati rispettivamente

con λ e i , longitudine del perielio $\tilde{\omega}$, inoltre semiasse maggiore a ed eccentricità e e le tre anomalie eccentriche u_1, u_2, u_3 . A queste sei equazioni si aggredheranno le altre due

$$(3) \quad \begin{cases} u_2 - u_1 - e (\sin u_2 - \sin u_1) = ka^{-3/2} (t_2 - t_1) \\ u_3 - u_1 - e (\sin u_3 - \sin u_1) = ka^{-3/2} (t_3 - t_1), \end{cases}$$

dove sono indicati con t_1, t_2, t_3 i tempi delle tre osservazioni e con $ka^{-3/2}$ il medio movimento diurno del pianeta. Dalla risoluzione del sistema così formato potrebbero aversi, seguendo eventualmente un procedimento di linearizzazione analogo a quello innanzi esposto per l'altro problema, i valori delle otto incognite

$$a, e, \lambda, i, \tilde{\omega}, u_1, u_2, u_3,$$

dopo di che da una qualunque delle relazioni kepleriane

$$u_i - e \sin u_i = ka^{-3/2} (t_i - \tau) \quad (i = 1, 2, 3)$$

potrebbe ottenersi il valore del sesto elemento τ .

Le sei equazioni che si ottengono col sostituire nelle (2), come già detto, alle coordinate eliocentriche ξ, η, ζ le loro espressioni in funzione degli elementi e delle tre anomalie (equazioni qui non trascritte) formano il primo gruppo del sistema accennato, essendo il secondo costituito dalle (3). I caratteri tipici del sistema così formato – prolissità delle equazioni, forma trascendente e anche irrazionalità in rapporto a talune incognite – mostrano a sufficienza le difficoltà e le complicazioni che si incontrerebbero a voler tentare la risoluzione del problema integrale (determinazione diretta di tutti gli elementi dell'orbita) in base alle condizioni espresse dalle dette equazioni, tanto più che queste non potrebbero condurre alla immediata identificazione di quella speciale soluzione che è la sola che interessa. Ma ciò che principalmente deve essere rilevato è che viene a mancare, ai fini della ricerca diretta della detta soluzione, la possibilità di seguire un procedimento di linearizzazione analogo a quello applicato all'altro problema astronomico qui accennato. Si noti infatti che nella condizione *b*) innanzi indicata come necessaria per potere attuare il detto procedimento è insito il presupposto che il numero μ dei gruppi monomî costituenti le incognite nel sistema linearizzato sia fisso e prestabilito, in modo da potere in ogni caso essere eguagliato dal numero delle equazioni con l'aumento di quest'ultimo, cioè con l'apporto di nuovi dati di osservazione. Nel caso qui considerato invece ad ogni nuova osservazione utilizzata – e pertanto ad ogni nuova coppia di equazioni del tipo (2) – corrisponde l'introduzione di una nuova incognita (l'anomalia eccentrica del pianeta al tempo dell'osservazione) e il numero dei gruppi monomî predetti cresce di *dieci unità*. Così, in generale, si vede che, anche limitandosi a considerare le sole equazioni del primo gruppo, cioè quelle corrispondenti alle (2), ad un numero n di osservazioni corrisponde un numero $2n$ di equazioni, mentre pel numero delle incognite del sistema lineare da formare si avrebbe il valore $10n + 5$.

4. Se, per le ragioni qui esposte, non può effettuarsi la deduzione completa di tutti gli elementi dell'orbita da un unico sistema di equazioni e a mezzo di operazioni lineari, rimane tuttavia possibile il conseguire un risultato praticamente equivalente con l'applicare i predetti precedenti alla trattazione e risoluzione di un problema parziale. L'importanza di tale preliminare risultato, che passo, qui appresso, ad indicare, è infatti non secondaria ma essenziale, perché viene in tal modo superata una prima fase della ricerca con effetto risolutivo riguardo al problema integrale, in quanto che lo sviluppo successivo dei calcoli per la conoscenza dei rimanenti elementi dell'orbita può in seguito procedere secondo direttive logicamente evidenti, rimanendo del tutto escluso l'impiego di speciali artifizi, come quelli che formano il contesto di quasi tutte le trattazioni anteriori.

La formazione delle equazioni del sistema parziale accennato si deduce immediatamente dalle relazioni (I) quando a queste venga aggregata l'equazione del piano dell'orbita, la quale, riferita alla terna rettangolare eliocentrica predetta, prende la forma $\zeta = p\xi + q\eta$. Da questa e dalle (I) si deduce la relazione

$$(4) \quad \rho(p\alpha + q\beta - \gamma) + px + qy - z = 0.$$

Se in questa si sostituiscono alla $\rho(t)$ i primi tre termini di uno sviluppo in serie procedente secondo le potenze di t (tempo trascorso da quello medio di tutte le osservazioni che si considerano) e si indicano rispettivamente con ρ_0 , $\dot{\rho}_0$ e $\ddot{\rho}_0$ i valori della distanza geocentrica del pianeta e delle derivate temporali di questa per $t = 0$, l'equazione medesima potrà scriversi, dopo aver diviso i due membri per ρ_0 ,

$$(5) \quad \left(1 + \frac{\dot{\rho}_0}{\rho_0} t + \frac{\ddot{\rho}_0}{2\rho_0} t^2\right)(p\alpha + q\beta - \gamma) + \frac{p}{\rho_0} x + \frac{q}{\rho_0} y - \frac{z}{\rho_0} = 0.$$

Ad ogni osservazione corrisponde una di tali equazioni e ciascuna di queste comprende, come coefficienti e come termine noto i valori, relativi al tempo t dell'osservazione, oltreché del tempo stesso e delle sue potenze, di α , β , γ e delle coordinate x , y , z del centro della Terra (questi ultimi deducibili dagli annuarî astronomici). Sono poi da considerare, come già detto, quali incognite indipendenti nel sistema *lineare* formato in base alle (5), le seguenti *undici* quantità

$$(6) \quad p \frac{\dot{\rho}_0}{\rho_0}, q \frac{\dot{\rho}_0}{\rho_0} ; p \frac{\ddot{\rho}_0}{2\rho_0}, q \frac{\ddot{\rho}_0}{2\rho_0} ; p, q ; \frac{\dot{\rho}_0}{\rho_0}, \frac{\ddot{\rho}_0}{2\rho_0} ; \frac{p}{\rho_0}, \frac{q}{\rho_0}, \frac{1}{\rho_0},$$

comprendendo poi ciascuna equazione il termine $\gamma(t)$ isolato (termine noto).

Occorreranno dunque undici equazioni e pertanto lo stesso numero di osservazioni ben distinte per poter conoscere i valori di tutte le incognite; tali valori dovranno, naturalmente, risultare compatibili con le relazioni algebriche e dimensionali effettivamente intercedenti fra le (6) e le verifiche al riguardo forniranno un importante controllo di tutto il complesso delle operazioni.

I valori ottenuti per le incognite linearizzanti portano in maniera immediata alla determinazione *univoca* di $p, q, \rho_0, \dot{\rho}_0 \rho_0$ e quindi a conoscere i due elementi λ e i e inoltre, in base all'accennato sviluppo in serie di $\rho(t)$, la distanza del pianeta dal centro della Terra in ogni tempo che sia compreso nell'intervallo in cui sono state eseguite le osservazioni. Le relazioni (I) danno quindi i valori delle coordinate rettangolari eliocentriche del pianeta in corrispondenza a ciascuna osservazione.

Le relazioni fra i numeri p e q e gli elementi λ e i si deducono notando che, detti n_1, n_2, n_3 i coseni direttori della normale al piano dell'orbita, questi numeri debbono essere proporzionali a p, q e -1 ; inoltre, se ci riferiamo al verso della normale secondo cui deve orientarsi un osservatore perché il movimento orbitale del pianeta gli appaia *diretto*, l'angolo convesso compreso fra il vettore unitario \mathbf{n} e quello, pure unitario, \mathbf{e}_3 orientato secondo l'asse delle z positive (diretto questo verso il polo boreale dell'eclittica) sarà eguale alla inclinazione i dell'orbita e quindi il suo coseno n_3 , dato che è lecito supporre $i < 90^\circ$, dovrà essere positivo. Se alle predette condizioni si aggiunge la terza: $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$, risulteranno completamente individuati n_1, n_2 e n_3 e si avrà

$$(7) \quad n_1 = -p / \sqrt{1 + p^2 + q^2}, \quad n_2 = -q / \sqrt{1 + p^2 + q^2}, \quad n_3 = 1 / \sqrt{1 + p^2 + q^2},$$

dove, per quanto si è detto, dovrà intendersi attribuito al radicale, nelle tre espressioni, il segno positivo.

Se indichiamo ora con \mathbf{u} un vettore unitario parallelo alla linea dei nodi e orientato verso il nodo ascendente, questo sarà perpendicolare ad \mathbf{n} e ad \mathbf{e}_3 e il suo verso coinciderà con quello di $\mathbf{e}_3 \wedge \mathbf{n}$. Sarà, propriamente, \mathbf{u} sen $i = \mathbf{e}_3 \wedge \mathbf{n}$. Le componenti di questo vettore rispetto ai tre vettori unitari $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ paralleli alla terna degli assi si otterranno come minori di una nota matrice e saranno rispettivamente $-n_2, n_1, 0$. D'altra parte il vettore \mathbf{u} ha per componenti rispetto alla medesima terna $\cos \lambda, \sin \lambda, 0$; si avranno dunque le relazioni $\cos \lambda \sin i = -n_2, \sin \lambda \sin i = n_1$, ossia, per le (7)

$$\sin \lambda \sin i = -p / \sqrt{1 + p^2 + q^2}, \quad \cos \lambda \sin i = q / \sqrt{1 + p^2 + q^2}.$$

Da queste si deducono (senza ambiguità, sapendosi che è $i < 90^\circ$) le altre

$$(8) \quad \sin i = \sqrt{\frac{p^2 + q^2}{1 + p^2 + q^2}}, \quad \sin \lambda = \frac{-p}{\sqrt{p^2 + q^2}}, \quad \cos \lambda = \frac{q}{\sqrt{p^2 + q^2}}.$$

Rimangono così determinati gli elementi i e λ e inoltre, come innanzi detto, le distanze geocentriche del pianeta, le quali permetteranno di applicare alle osservazioni le correzioni di parallasse e di perfezionare in tal modo i risultati ottenuti. In base ai dati sui due elementi λ e i e alla conoscenza, pure assicurata, delle posizioni eliocentriche del pianeta, potrà procedersi alla determinazione dei rimanenti elementi dell'orbita a mezzo di procedimenti semplicissimi e naturali che la teoria dei moti kepleriani indica e quasi impone.

Questa seconda parte della trattazione sarà esposta in una successiva Nota.

Strutturistica chimica. — *Struttura cristallina del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico.* Nota di MARIO BRUFANI, DINO DURANTI, GIORDANO GIACOMELLO e LUIGI ZAMBONELLI (*), presentata (**) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

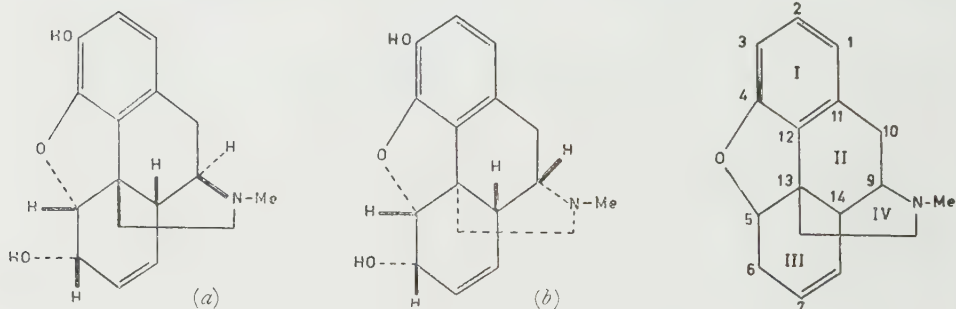
INTRODUZIONE.

L'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico (Dolantin⁽¹⁾ Meperidina) è uno dei primi analgesici di sintesi che avrebbe dovuto sostituire l'uso della morfina⁽²⁾.

Questa ricerca strutturistica si inquadra in un programma di studi tendenti a stabilire le analogie strutturali esistenti fra i vari analgesici, e si riallaccia agli studi fatti in questo senso sulla morfina e sulla codeina.

D. Crowfoot Hodgkin e M. Mackay hanno determinato l'esatta struttura stereochimica dello iodidrato di morfina biidrato⁽³⁾.

Il problema era quello di decidere quale delle due formule (a) e (b) rappresentasse schematicamente la struttura della morfina.



Schema I.

È risultata vera la struttura (a) nella quale la molecola della morfina ha una forma a T con gli atomi giacenti su due piani circa perpendicolari tra loro. Un piano include l'anello benzenico I, l'anello carbociclico II e l'anello pentaatomico, mentre sul secondo giacciono l'anello carbociclico III e l'anello piperidinico. L'anello pentaatomico non è planare, quello piperidinico assume la forma a sedia.

(*) M. B., D. D. e L. Z. ringraziano la Fondazione Rockefeller per la concessione che ha permesso loro di eseguire tali ricerche.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

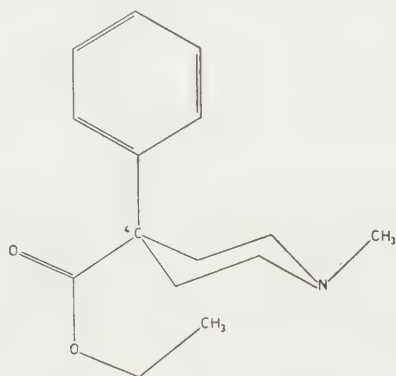
(1) D. SCHAUAMANN, «Arch. exptl. Pathol. Pharmacol.», 216, 90 (1952).

(2) R. M. F. MANSKE, «The alkaloids», V, 53-55 (1955).

(3) M. MACKAY e D. CROWFOOT HODGKIN, «J. Chem. Soc.», 6276, 3261 (1955).

J. M. Lindsey e W. H. Barnes hanno ottenuto risultati analoghi per il bromidrato di codeina biidrato ⁽⁴⁾.

Nell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico il gruppo carbossietilico e l'anello piperidinico dovrebbero disporsi attorno all'atomo C₄ in modo da simulare la struttura della morfina.



Schema II.

Ed è appunto scopo di questa ricerca stabilire le posizioni relative, nello spazio, di questi raggruppamenti.

DATI CRISTALLOGRAFICI.

Sono stati sottoposti all'analisi roentgenografica i sali dell'estere etilico dell'acido 1-metil 4-fenil piperidin 4-carbossilico con gli acidi alogenici; i cristalli sono stati ottenuti da soluzioni alcool-etere, sciogliendo la sostanza nella minima quantità di alcool e aggiungendo etere fino a formazione di germi cristallini.

Le dimensioni delle celle elementari ed il relativo gruppo spaziale sono stati determinati eseguendo dei fotogrammi Weissenberg attorno agli assi cristallografici, impiegando la radiazione K_α del rame.

Le intensità dei riflessi sono state lette per confronto visuale con scale campione arbitrarie e corrette per i fattori di Lorentz e di polarizzazione.

I dati ottenuti sono i seguenti:

a) *Cloridrato*

$$a = 12,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 11,60 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 22,60 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$\beta = 91^\circ \pm 10'$$

Gruppo spaziale P_{2_1}/c (C_{2h}^5)

Molecole per cella elementare: 8

(4) J. M. LINDSEY e W. H. BARNES, «Acta Cryst.», 8, 227 (1955).

b) *Bromidrato*

$$a = 7,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 19,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c = 10,74 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 106^\circ 48' \pm 10'$$

Gruppo spaziale P_{21}/c (C_{2h}^5)

Molecole per cella elementare: 4

c) *Iodidrato*

$$a = 8,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 19,65 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

$$c = 10,80 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 106^\circ 30' \pm 10'$$

Gruppo spaziale P_{21}/c (C_{2h}^5)

Molecole per cella elementare: 4

Il bromidrato e lo iodidrato sono isomorfi.

ANALISI PATTERSON.

La determinazione della struttura in esame può essere condotta attribuendo le costanti di fase ai fattori di struttura con il metodo delle serie isomorfe che richiede un'analisi Patterson preliminare per la determinazione delle coordinate dell'atomo pesante.

Dalle dimensioni degli assi del bromidrato e dello iodidrato si poteva prevedere una buona risoluzione della struttura sul piano (100) ed è stata quindi eseguita la proiezione Patterson sul piano normale all'asse a .

In fig. 1 si riporta la Patterson lungo (100) del bromidrato con i vettori relativi ai massimi di maggior altezza. Dalla misura di questi vettori e tenendo conto delle condizioni imposte dal gruppo spaziale, si sono ricavate le coordinate assolute y, z dell'atomo pesante:

$$\begin{array}{ll} \text{Br: } y = 0,085 & \text{J: } y = 0,076 \\ & z = 0,165 \\ & z = 0,147 \end{array}$$

Localizzato l'atomo pesante, l'analisi della struttura in esame è stata affrontata con il metodo delle serie isomorfe.

DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA MOLECOLARE.

I fattori di struttura sperimentali del bromidrato e dello iodidrato dell'acido 1-metil 4-fenil piperidin 4-carbossilico sono stati riportati su una stessa scala relativa mediante un metodo statistico.

Tenendo conto poi che il bromo e lo iodio non hanno esattamente le stesse coordinate, per la determinazione dei segni dei fattori di struttura sono state usate le relazioni seguenti.

$$\begin{aligned} F_1(0kl) - F_2(0kl) &= 4f_I \cos 2\pi ky_I \cos 2\pi lz_I \\ &\quad - 4f_{Br} \cos 2\pi ky_{Br} \cos 2\pi lz_{Br} \\ &\quad (\text{quando } k+l=2n) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_1(0kl) - F_2(0kl) &= 4f_I \sin 2\pi ky_I \sin 2\pi lz_I \\ &\quad - 4f_{Br} \sin 2\pi ky_{Br} \sin 2\pi lz_{Br} \\ &\quad (\text{quando } k+l=2n+1) \end{aligned}$$

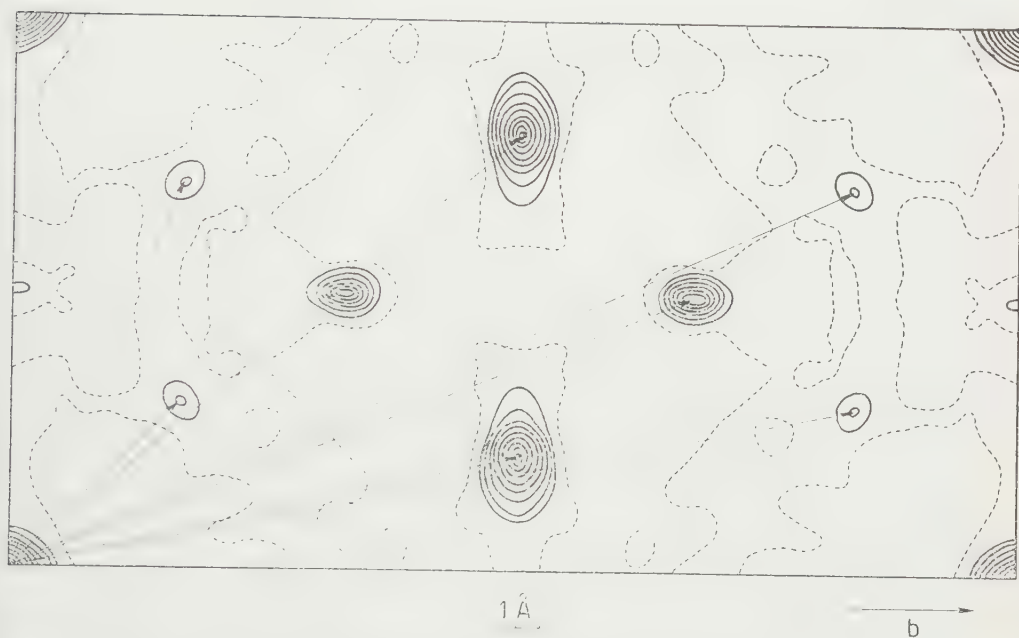


Fig. 1. - Proiezione Patterson su piano b - c sen β del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico. I vettori riportati sono quelli relativi alle distanze Br-Br.

in cui $F_1(0kl)$ e $F_2(0kl)$ sono rispettivamente i fattori di struttura dello iodidrato e del bromidrato.

Essendo f_I , f_{Br} e $(y_I, z_I; y_{Br}, z_{Br})$ quantità note si possono ricavare i segni di $F_1(0kl)$ e $F_2(0kl)$.

In questo modo è stato possibile attribuire, in un primo stadio della ricerca, i segni a circa l'80% dei riflessi osservati e si è eseguita una proiezione Fourier sul piano normale all'asse a . Da essa è stato possibile localizzare soltanto 9 dei 19 atomi presenti nell'unità asimmetrica (esclusi gli atomi di idrogeno).

È stato quindi eseguito un processo di affinamento introducendo nel calcolo dei fattori, oltre alle coordinate del bromo le coordinate degli atomi localizzati nelle successive sintesi di Fourier.

In questo modo è stato possibile localizzare esplicitamente 12 atomi e rilevare la posizione degli altri, non risolti, dall'altezza dei massimi di densità elettronica.

In fig. 2 si riporta una proiezione Fourier sul piano normale all'asse a del bromidrato. La distribuzione dei massimi è in accordo con un modello

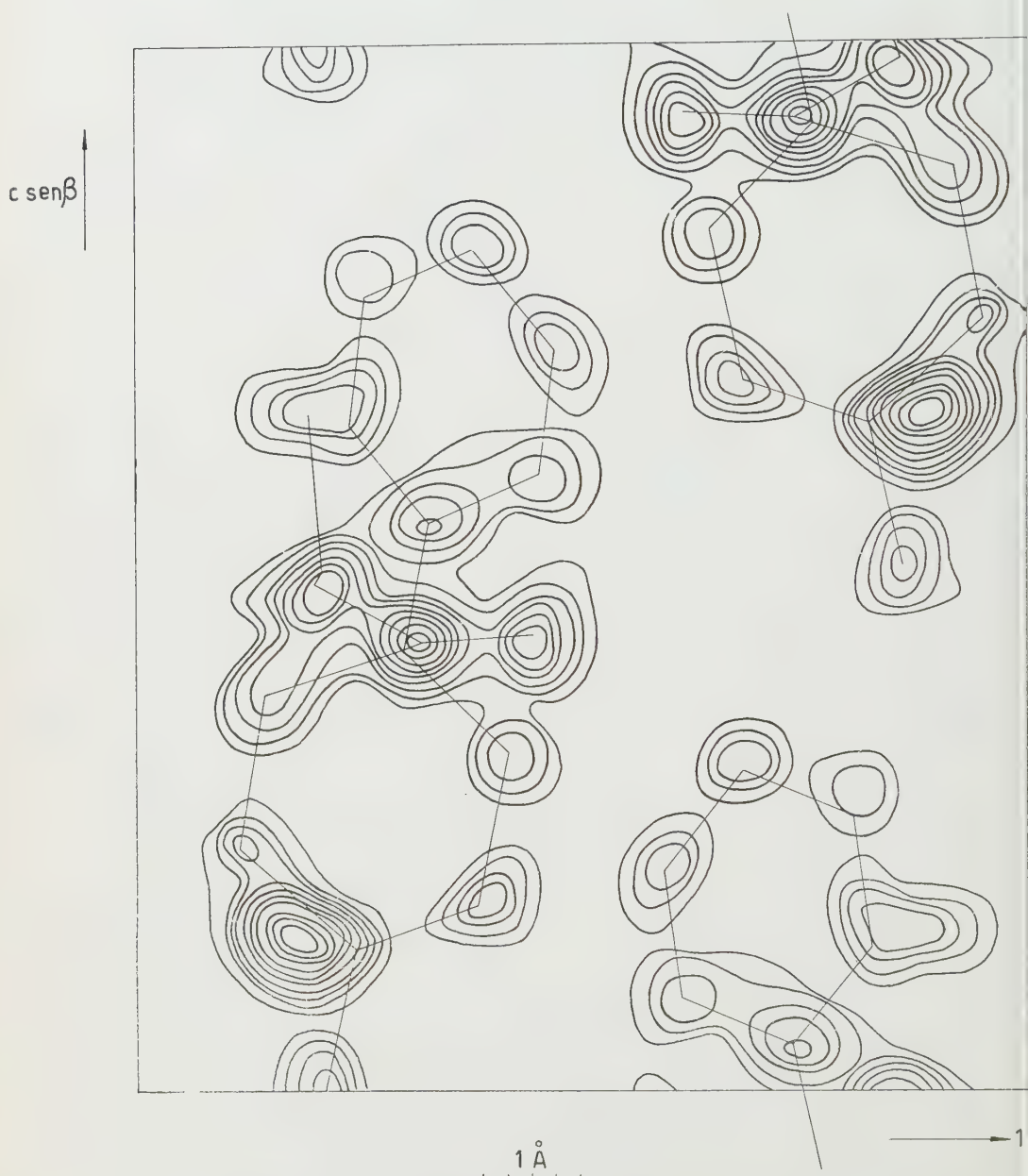


Fig. 2. - Proiezione Fourier della densità elettronica sul piano b - c sen β del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico. Le linee di livello sono tracciate ad intervalli arbitrari.

molecolare in cui l'anello aromatico e l'anello piperidinico si presentano leggermente inclinati sul piano normale all'asse a , come risulta dallo schema riportato sulla proiezione Fourier.

Il fattore d'accordo ($R = 19\%$) è sufficientemente buono per ritenere, allo stadio attuale della ricerca, determinato univocamente l'orientamento molecolare.

Una proiezione sul piano normale all'asse c ci permetterà di determinare l'esatta configurazione molecolare e di valutare le distanze di legame.

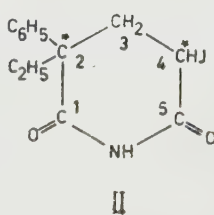
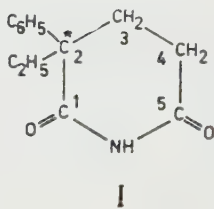
Chimica. — *Ricerche strutturalistiche sull' α -fenil- α -etil- α' -jodoglutarimmide* (*). Nota di MARIO BONAMICO, FIORENZA COPPOLA e GIOR-DANO GIACOMELLO, presentata (**) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

INTRODUZIONE.

In proseguimento alle ricerche intese a studiare le relazioni esistenti tra le configurazioni e le possibili conformazioni molecolari e l'attività biologica delle sostanze, è stato intrapreso lo studio della struttura dei derivati della α -fenil- α -etilglutarimmide.

L' α -fenil- α -etilglutarimmide (I) è stata preparata per sintesi nel 1952 ^(1,2) ed è stata introdotta in terapia come ipnotico; essa presenta, in effetti, un'azione farmacologica analoga a quella dell'acido 5-fenil-5-etilbarbiturico, ma notevolmente migliorata per quanto riguarda le caratteristiche terapeutiche ⁽³⁾.

Tra i suoi derivati, abbiamo esaminato l' α -bromoderivato, preparato nel 1953 ⁽⁴⁾ e l' α -jododerivato (II), preparato nel 1959 nei laboratori del nostro Istituto da G. Casini e coll. ⁽⁵⁾.



DATI CRISTALLOGRAFICI.

Sono state determinate per il bromoderivato e per lo jododerivato le dimensioni della cella elementare e il relativo gruppo spaziale, eseguendo fotogrammi oscillatori e Weissenberg intorno ai tre assi.

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Strutturistica Chimica del C.N.R. presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR e C. NEVEU, «Comp. Rend.», 234, 1060 (1952); «Bull. Soc. Chim. F.», 20, 70 (1953).

(2) E. TAGMANN, E. SURY, K. HOFFMANN, «Helv. Chim. Acta», 35, 1541 (1952).

(3) F. GROSS, J. TRIPOD, R. MEYER, «Schweiz. Med. Wochschr.», 35, 305 (1955).

(4) E. URECH, E. TAGMANN, E. SURY, K. HOFFMANN, «Helv. Chim. Acta», 36, 1809 (1953).

(5) Comunicazione privata.

L' α -fenil- α -etil- α' -bromoglutarimmide, $C_{13}H_{15}O_2NBr$, peso molecolare 296,9, cristallizza da acetone sotto forma di prismi allungati incolori triclinali, con punto di fusione 172-174°C. Le costanti della cella elementare primitiva scelta sono:

$$\begin{aligned}a &= 9,10 \pm 0,03 \text{ \AA} \\b &= 11,95 \pm 0,03 \text{ \AA} \\c &= 6,11 \pm 0,02 \text{ \AA} \\\alpha &= 96^\circ 30' \pm 10' \\\beta &= 97^\circ 20' \pm 10' \\\gamma &= 107^\circ 55' \pm 10'\end{aligned}$$

$$Z = 2 ; d_{\text{per.}} = 1,58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; d_{\text{calc.}} = 1,58 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; V = 620 \text{ \AA}^3 ; F_{(000)} = 302.$$

La mancanza di effetto piezoelettrico ⁽⁶⁾ e considerazioni sulla simmetria del cristallo fanno ritenere come gruppo spaziale più probabile il $P \bar{1}$.

L' α -fenil- α -etil- α' -jodoglutarimmide, $C_{13}H_{15}O_2NJ$, peso molecolare 343,9, cristallizza da acetone in prismi incolori a sezione rombica, monoclini, a punto di fusione 191-193°C.

Le costanti della cella elementare sono:

$$\begin{aligned}a &= 9,04 \pm 0,03 \text{ \AA} \\b &= 22,88 \pm 0,06 \text{ \AA} \\c &= 6,11 \pm 0,02 \text{ \AA} \\\beta &= 96^\circ 15' \pm 10'\end{aligned}$$

$$Z = 4 ; d_{\text{per.}} = 1,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; d_{\text{calc.}} = 1,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; V = 1264 \text{ \AA}^3 ; F_{(000)} = 676.$$

Gruppo spaziale $P_{21}/c - C_2^5$.

La denominazione degli assi per il bromoderivato, che non rispetta le comuni convenzioni per la cella triclina, è stata così scelta per mostrare le analogie con la cella monoclinale dello jododerivato.

DETERMINAZIONE DELLA STRUTTURA DELL' α -JODODERIVATO.

Nella presente Nota viene riportato il risultato preliminare dell'esame strutturalistico dell' α -fenil- α -etil- α' -jodoglutarimmide.

La proiezione lungo l'asse c è stata ritenuta la più conveniente per non avere sovrapposizioni di atomi. Sono stati eseguiti pertanto fotogrammi Weissenberg ruotando intorno all'asse cristallografico c , impiegando la radiazione K_α del rame ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Le intensità dei riflessi ($h k o$) registrati usando la tecnica del film ad esposizione multipla, sono state determinate visualmente mediante confronto con una scala campione ottenuta impiegando lo stesso cristallo, in un campo di valori da 1 a 4000.

(6) Ringraziamo il prof. Amedeo Giacomini per averci concesso di eseguire misure di piezoelettricità nell'Istituto Nazionale di Ultracustica del C.N.R.

Le intensità sono state corrette per i fattori di Lorentz e di polarizzazione.

Dalla proiezione lungo l'asse c della funzione Patterson calcolata mediante i valori F^2 sperimentali, si sono ottenuti le coordinate x e y dell'atomo di jodio. Queste sono risultate essere:

$$x/a = +0,287 \qquad y/b = -0,035$$

Queste coordinate hanno permesso il calcolo dei contributi dell'atomo di jodio ai fattori di struttura.

Dovendo essere predominanti rispetto agli altri atomi, si sono determinati, in prima approssimazione, la scala ed il fattore termico mediante confronto statistico di tali contributi calcolati rispetto ai fattori sperimentali osservati di tutta la molecola.

Per l'attribuzione delle costanti di fase alle ampiezze dei fattori di struttura osservati, si sono dati i segni del contributo dell'atomo di jodio a tutti quei riflessi per i quali risultava

$$|F_{J(hk0)}| > |F_{R(hk0)}^*| - |F_{oss.(hk0)}|$$

dove per $|F_{R(hk0)}^*|$ si intende il massimo valore probabile raggiungibile dal riflesso $(hk0)$ senza considerare il contributo dell'atomo di jodio.

Tale massimo valore probabile è stato calcolato usando lo stesso criterio adottato da G. Alvino, P. Corradini e G. Giacomello ⁽⁷⁾, come quattro volte il fattore di struttura medio dato da Hughes ⁽⁸⁾:

$$|\bar{F}_{(hkl)}| = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^N f_i(hkl)$$

con la sommatoria estesa ai soli atomi di carbonio, azoto e ossigeno.

È stato possibile, in tale modo, attribuire le fasi all'80% dei fattori di struttura osservati.

Dalla sintesi di Fourier ottenuta è risultato evidente che l'atomo di jodio influiva fortemente su tutta la mappa della densità elettronica; si è reso necessario, quindi, effettuare una sintesi di Fourier con sottrazione del contributo dello jodio.

Si è ottenuta così una prima sintesi di Fourier dalla quale sono state ricavate le coordinate degli atomi di carbonio, azoto e ossigeno, che hanno reso possibile l'attribuzione delle costanti di fase ai riflessi che precedentemente non erano stati introdotti.

La sintesi di Fourier effettuata utilizzando il 100% dei riflessi osservati, ha dato la mappa della densità elettronica mostrata dalla fig. 1. Il fattore di accordo di questo stadio di determinazione della struttura è risultato essere $R = 16\%$.

(7) «Ricerca Scientifica», 4, 671 (1952).

(8) «Acta Cryst.», 2, 34 (1949).

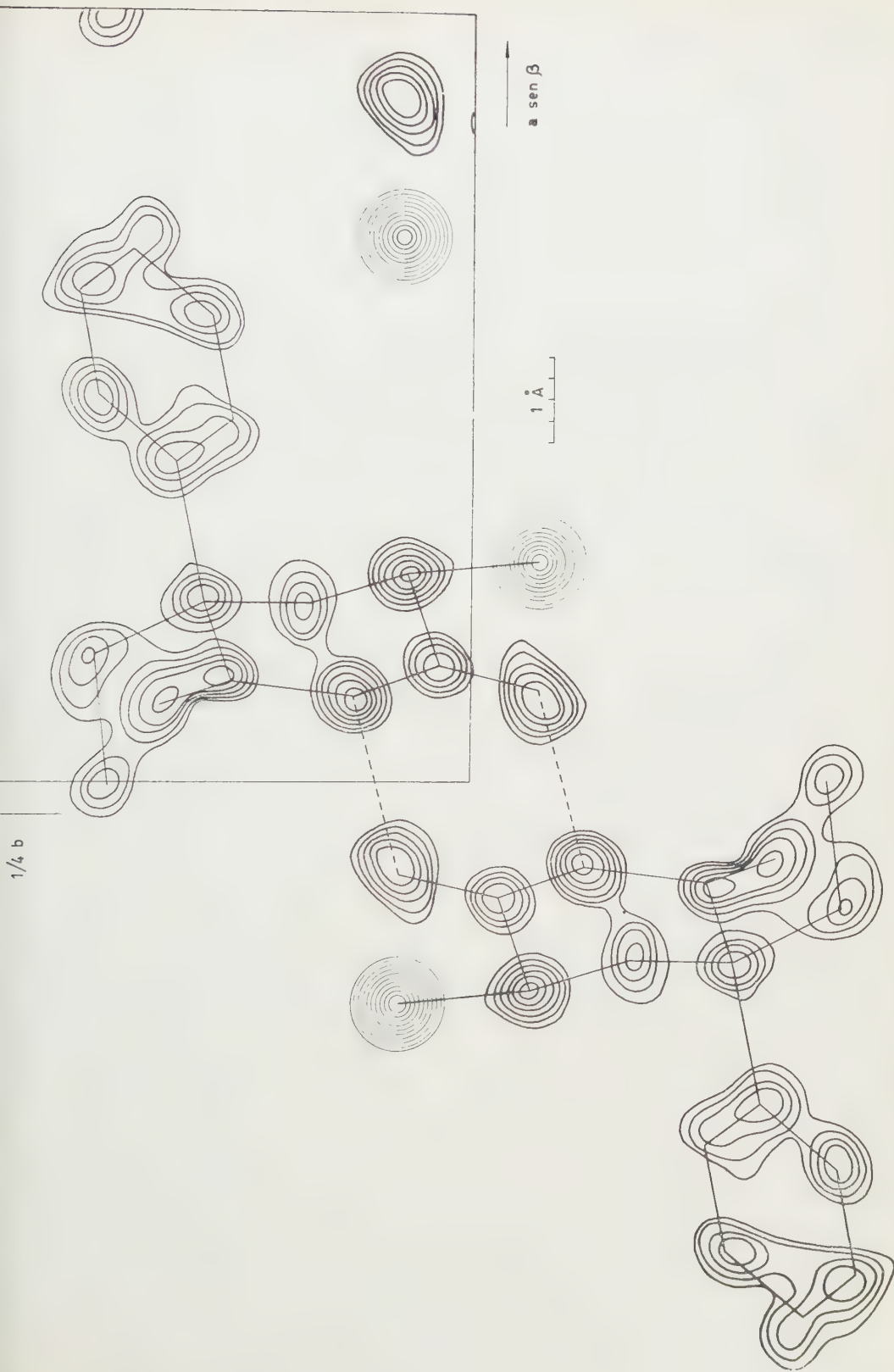
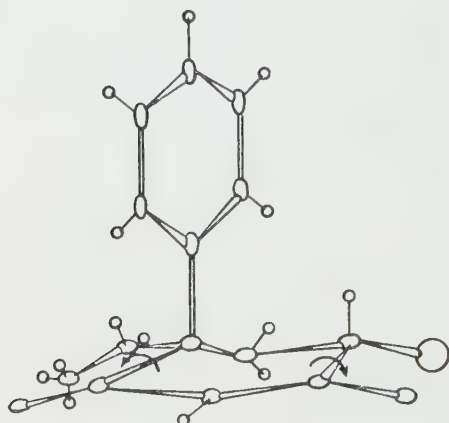


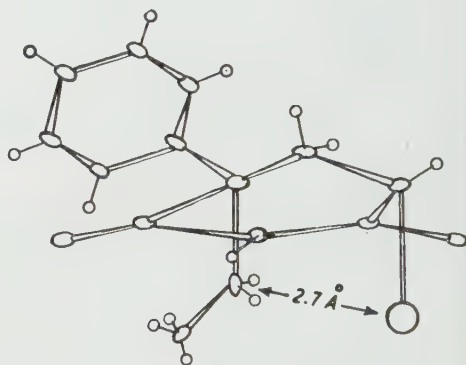
Fig. 1. - Proiezione Fourier della densità elettronica lungo [001], con sottrazione del contributo dello jodio. Le linee di contorno sono tracciate da intervalli di $1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ a partire dal 4° livello.

CONCLUSIONI.

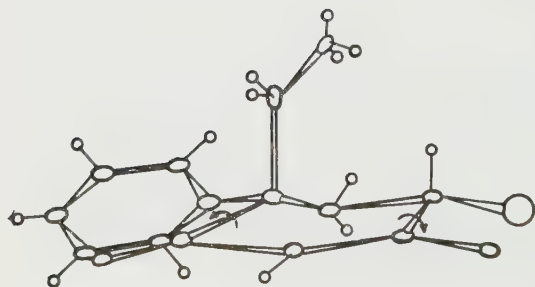
L' α -fenil- α -etil- α' -iodoglutarimmide (II) possiede due atomi di carbonio asimmetrici: quello al quale sono attaccati il fenile e l'etile (C_2), e quello cui è legato l'atomo di iodio (C_4).



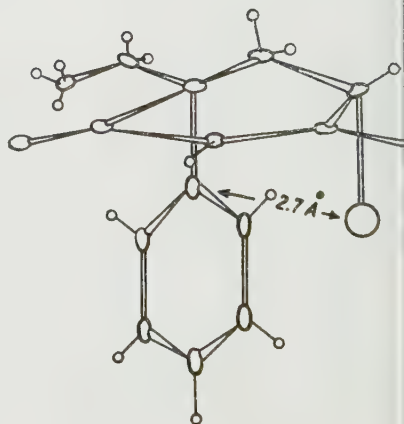
Conformazione «a»



Conformazione «b»

Fig. 2. - 1^a configurazione.

Conformazione «a»



Conformazione «b»

Fig. 3. - 3^a configurazione. Il passaggio da una conformazione tipo «a» ad una conformazione tipo «b» comporta una rotazione di 60° (nel senso indicato dalle frecce nelle figg. 2 e figg. 3) intorno ai legami C_1-C_2 e C_4-C_5 .

Si hanno perciò quattro configurazioni possibili e cioè:

- 1° la configurazione mostrata dalla fig. 2;
- 2° l'antipodo ottico della fig. 2;
- 3° la configurazione mostrata dalla fig. 3;
- 4° l'antipodo ottico della fig. 3.

Come viene mostrato nelle figure 2 e 3, è possibile ottenere, se non si tiene conto dei raggi atomici dei vari atomi costituenti la molecola, due conformazioni per libera rotazione degli atomi dell'anello della glutarimide. Tuttavia si osserva che le conformazioni « *b* » sono impedito stericamente dato che l'atomo di jodio verrebbe ad essere distante solo 2,7 Å da un atomo di carbonio. Risulta quindi che di ciascuna configurazione sono possibili le sole conformazioni « *a* »: ciò comporta che la molecola della α -fenil- α -etil α' -jodoglutarimide sarà « bloccata » nella struttura della fig. 2 (tipo « *a* ») in cui l'asse del fenile e l'anello della glutarimide formano circa 90°, oppure nella struttura quasi piana della conformazione « *a* » della fig. 3.

Dalla proiezione α sen β (fig. 1) appare sicuramente determinata la configurazione descritta dalla fig. 2. La presenza, nel gruppo spaziale, di elementi di simmetria di inversione quali il centro ed il piano, determina evidentemente anche l'esistenza dell'antipodo ottico.

Dalla proiezione Fourier (fig. 1) si osserva inoltre la possibilità di formazione di dimeri mediante una coppia di legami idrogeno tra il gruppo C_5-O_5 di una molecola ed il gruppo $N-H$ della centrosimmetrica. Un ulteriore proseguimento di questa ricerca tendente a determinare le coordinate atomiche tridimensionali, sarà necessaria per avere maggiori informazioni su tali legami intermolecolari.

Gli Autori ringraziano la Fondazione Rockefeller per aver concesso un contributo a M. B. ed il C.N.R. per una borsa di studio a F. C.

Chimica Inorganica. — *Alogenuri idrazinici di Rh^{III}.* — I Parte. *Cloruri diamagnetici*^(*). Nota di LIVIO CAMBI ed ERNESTINA DUBINI PAGLIA, presentata ^(**) dal Socio L. CAMBI.

1. I risultati che esponiamo riguardano i cloruri ottenuti dal noto clorosale K_3RhCl_6 per azione diretta della idrazina che reagisce spostando il KCl e i Cl da $RhCl_3$.

Ottenemmo prodotti di associazione i cui termini estremi vanno da $Rh_2Cl_3 \cdot nN_2H_4$ a $RhCl \cdot mN_2H_4$, indicando semplicemente il rapporto fra alogeno e metallo, all'infuori del problema delle valenze, che presenta la serie dei sali da noi indagati, che discuteremo ⁽¹⁾.

Avvertiamo subito che i clorosali da noi ottenuti si distinguono in due tipi, l'uno che manifesta netto comportamento *diamagnetico*, l'altro, che presenta pochi sali con manifestazione di paramagnetismo da circa $\mu_{eff} = 1,73$ M. B. per 2 Rh fino a $\mu_{eff} = 1,79$ M. B. per 1 Rh e oltre.

Rimandiamo ad una prossima Nota le ricerche riguardanti i complessi paramagnetici, ci limitiamo ora a quelli diamagnetici.

I complessi idrazinici sono stati ripetutamente studiati. Abbiamo la serie $[Ni(N_2H_4)_2] X_2$ e gli analoghi dello Zn e del Cd. Particolarmente interessanti per la relativa stabilità dello ione metallico, rispetto alla idrazina riducente, sono i derivati come $3 AgCl \cdot N_2H_4$; $CuCl_2 \cdot 2 N_2H_4$; $HgCl_2 \cdot N_2H_4$, individuati da Gall e coll. ⁽²⁾. È nota la serie delle platino-II-tetraidrazine di Tschugaeff $[Pt(N_2H_4)_4] X_2$, relativamente instabili ⁽³⁾. Lo stesso autore descrisse anche le di-platino-IV-diidrazidi-tetracarbilammine di cui diremo ⁽⁴⁾.

2. **Rh^{III}-CLORURI-IDRAZINICI - SERIE DIAMAGNETICA.** — Li ottenemmo facendo reagire K_3RhCl_6 in soluzione acquosa con quella di N_2H_4 m/2 variando i rapporti N_2H_4 : Rh da 2 a 8.

Le preparazioni vennero compiute introducendo la soluzione rodica in quella idrazinica e viceversa. Operammo a temperatura da 15° circa a 80°, a seconda delle esperienze, sempre in atmosfera di A, e nella stessa atmosfera eseguiamo le filtrazioni e i lavaggi dei sali precipitatisi.

(*) Ricerca eseguita presso il Centro di Chimica Metallurgica del C. N. R. dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) Nelle scissioni dei clorosali di preparazione diretta, più oltre descritti ottenemmo anche prodotti a composizione vicina a $RhCl_3 \cdot nN_2H_4$.

(2) GALL e ROTH, «Z. Anorg. Chem.», 214, 201 (1933).

(3) «C. R.», 159, 189 (1914); «Ber.», 47, 2451 (1914).

(4) «Z. Anorg. u. allgem. Chem.», 148, 37 (1925).

I prodotti vennero essiccati nel vuoto su ac. solforico e potassa fusa. L'essiccamento, anche spinto, non ne altera le proprietà, compreso il comportamento magnetico.

All'aria sono tutti più o meno lentamente decomponibili e perdono azoto, per autoossidazione della idrazina.

I complessi cui accenniamo sono giallo-ocra fino a giallo-marrone, se essiccati. Alcuni, di fresco preparati, per azione dell'acqua subiscono, in atmosfera inerte, le scissioni su cui riferiremo.

È opportuno premettere che l'N presente è risultato idrazinico: si libera con HgO, Ag₂O; per azione di KBrO₃ e KIO₃, ad esempio.

Nella Tabella I seguente riportiamo i prodotti da noi ottenuti, ordinati nel rapporto decrescente Cl⁻ : Rh. Ovviamente non affermiamo che in ogni caso si tratti di composti definiti, non ci è stato possibile finora alcun processo di depurazione, abbiamo però osservato, come accennammo, che l'acqua scinde alcuni dei termini indicati, il che porta a presumere che siano presenti sali doppi ed anche miscele di sali diversi. Non possiamo escludere però che, trattandosi con ogni probabilità di polimeri polinucleari, possano aversi formule brute a rapporti Cl⁻ : Rh variabili, rispetto ad uno « scheletro », costituito da ioni metallici, relativamente stabile.

TABELLA I.

Rh-CLOROSALI-IDRAZINICI: DIAMAGNETICI

COMPOSIZIONE ANALITICA E MOMENTO MAGNETICO

SALI	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
	Rh	Cl	N	N ₂ H ₄	Rapporto molecolare	Formule brute	Z _{mol} · 10 ⁶
I	1	2,5	4	2	Rh ₂ Cl ₅ : 4 N ₂ H ₄	Rh ₂ Cl ₅ N ₈ H ₁₅	— 112
II ₁	1	2,25	3,75	1,87	Rh ₄ Cl ₉ : 7,5 N ₂ H ₄	Rh ₄ Cl ₉ N ₁₅ H ₂₇	— 318
II ₂	1	2,25	2,5	1,25	Rh ₄ Cl ₉ : 5 N ₂ H ₄	Rh ₄ Cl ₉ N ₁₀ H ₁₇	— 225
III	1	2	4,5	2,25	RhCl ₂ : 2,25 N ₂ H ₄	RhCl ₂ N _{4,5} H ₈	— 16
IV ₁	1	1,87	5,25	2,62	Rh ₄ Cl _{7,5} : 10,5 N ₂ H ₄	Rh ₄ Cl _{7,5} N ₂₁ H _{37,5}	— 246
IV ₂	1	1,87	2,75	1,37	Rh ₄ Cl _{7,5} : 5,5 N ₂ H ₄	Rh ₄ Cl _{7,5} N ₁₁ H _{17,5}	— 165
V	1	1,67	2,67	1,34	Rh ₃ Cl ₅ : 4 N ₂ H ₄	Rh ₃ Cl ₅ N ₈ H ₁₂	— 20
VI	1	1,5	2	1	Rh ₂ Cl ₃ : 2 N ₂ H ₄	Rh ₂ Cl ₃ N ₄ H ₃ (*)	4700
VII	1	1	7	3,5	RhCl : 3,5 N ₂ H ₄	RhClN ₇ H ₁₂	— 10

Le formule della colonna *g* sono state dedotte dalla ipotesi di Rh^{III} e dei radicali idrazinici anionoidi.

(*) Indichiamo il sale VI per la caratteristica sequenza dei rapporti Rh/Cl⁻. Avvertiamo che è paramagnetico e che probabilmente contiene Rh^{IV}.

D'altra parte conosciamo le composizioni a rapporti complicati dei cloruri basici di Rh^{III} notati da Délepine ⁽⁵⁾. Sono pure noti i bromo-sali di Rh^{III} con gli anioni complessi:



Negli alogenuri complessi del rodio, cloruri, bromuri, ioduri, è caratteristica la variabilità dei rapporti fra metallo e alogeno.

La nostra serie comunque presenta alcuni termini che, con probabilità, corrispondono a complessi definiti ad esempio, riferendoci alla tavola seguente:

I)	$\text{Rh}_2\text{Cl}_5 : 2 \text{N}_2\text{H}_4$	III)	$\text{RhCl}_2 : 2,25 \text{N}_2\text{H}_4$
V)	$\text{Rh}_3\text{Cl}_5 : 4 \text{N}_2\text{H}_4$	VII)	$\text{RhCl} : 3,5 \text{N}_2\text{H}_4$

I sali ai più bassi rapporti $\text{Cl}^- : \text{Rh}$ li ottenemmo agendo con crescenti rapporti iniziali $\text{N}_2\text{H}_4 : \text{RhCl}_3$, che inducono i maggiori tenori di idrazina. In generale questa agisce spostando successivamente il Cl^- dai complessi stessi.

3. LA VALENZA DEL Rh NEI SALI CLORO-IDRAZINICI DIAMAGNETICI. - Si presenta il problema della valenza del metallo. I sali sono *diamagnetici*, il che porta a considerare la presenza di Rh^{III} .

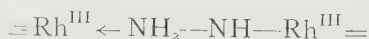
Abbiamo esaminata l'ipotesi che, almeno in alcuni casi, si trattasse di un dimero, o comunque di un complesso polinucleare con una sequenza di cationi Rh^{II} con 1 spin compensantesi reciprocamente, come in alcuni complessi dimeri di Co^{II} ⁽⁷⁾. Ma non ci è risultata alcuna reazione tale da consentirci il riconoscimento di Rh^{II} . Le stesse scissioni ossidimetriche non offrono alcun indizio in merito.

Abbiamo discusso anche l'eventuale presenza di complessi polinucleari a « ponti » ossidrilici, come $=\text{Rh}^{\text{III}}(\text{OH})_2\text{Rh}^{\text{III}}=$, cioè dell'intervento di sali basici analoghi a quelli di Délepine sopra citati, ma questa ipotesi non varrebbe a giustificare l'accumulo della N_2H_4 , la relativa stabilità dei legami fra azoto idrazinico e Rh, quali risultano dalle nostre esperienze.

Perciò ci è apparsa più probabile la presenza di radicali anionoidi dell'idrazina, quali:



presenti come « ponti » fra gli ioni rodici ad esempio



oppure



In base a questa ipotesi, dai rapporti bruti riportati nella Tabella I, alla colonna e) abbiamo dedotto le formule della colonna f) per la costituzione

(5) « Bull. Soc. Chem. Belg. », 36, 108 (1927).

(6) POULENC, « Ann. Chim. », [11], 4, 562 (1935).

(7) A. SACCO e M. FRENI, « Angew. Chem. », 70, 599 (1958).

dei complessi da noi presunti (idrazidi). Cioè, per ogni singolo ione Rh^{III} vengono sottratti tanti H⁺, quanti ioni Cl⁻ sono in difetto, rispetto al rapporto 3 Cl⁻ : Rh^{III}.

In generale abbiamo ammesso la probabilità del processo corrispondente allo schema seguente:

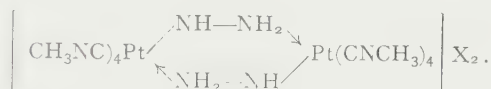


oppure



non escludendo la reversibilità in dipendenza dal pH del mezzo.

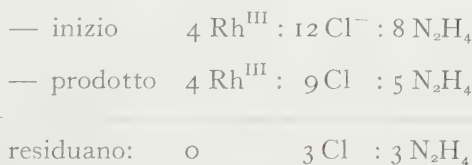
La nostra interpretazione coincide, almeno in parte, con quella di L. Tschugaeff e coll., riguardante la struttura dei complessi idrazino-Pt^{IV}-carbilamminici



D'altra parte, la presenza di « ponti » —NH₂— è generalmente ammessa e nota nei complessi polinucleari di Co^{III} e Pt^{II}, ad esempio:

4. LE REAZIONI DI FORMAZIONE. — Sono illustrative in merito le seguenti esperienze:

1) La reazione primaria è attuata con i rapporti iniziali: 1 K₃RhCl₆ : 2 N₂H₄. Risulta il prodotto precipitato diamagnetico corrispondente a Rh₄:Cl₉⁻ : 5 N₂H₄; cioè si verifica:

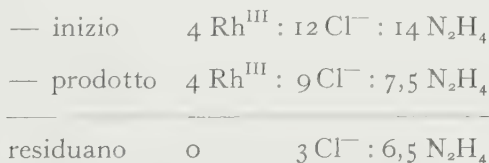


La soluzione finale presenta pH 5,5 per il cloridrato di idrazina che contiene.

Con l'ipotesi predetta risulterebbe:

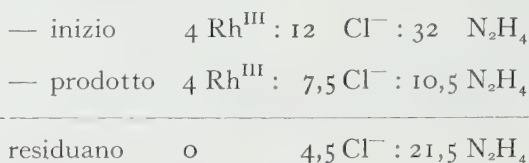


2) La reazione è attuata con i rapporti iniziali 1 K₃RhCl₆ : 3,5 N₂H₄. Risulta il prodotto precipitato, diamagnetico, corrispondente a Rh₄:Cl₉⁻ : 7,5 N₂H₄ cioè si verifica:



La soluzione finale è basica per eccesso di idrazina.

3) La reazione è attuata con i rapporti iniziali $1 \text{ K}_3\text{RhCl}_6 : 8 \text{ N}_2\text{H}_4$. Risulta il prodotto precipitato, diamagnetico corrispondente a: $\text{Rh}_4 : \text{Cl}_{7,5} : 10,5 \text{ N}_2\text{H}_4$, cioè si verifica:



La soluzione finale è basica per l'eccesso di idrazina.

Il processo bruto corrisponderebbe, nella ipotesi da noi avanzata a:



Dalle esperienze di cui sopra, risulta che l'incremento dell'eccesso di idrazina presente porta a prodotti con rapporti $\text{Cl}^- : \text{Rh}$ decrescenti.

Questo fatto avvalorla la nostra ipotesi. Nel caso degli ioduri, come riferiremo, si presentano manifestazioni analoghe, con spinte eliminazioni dell'anione alogeno. Abbiamo ottenuto anche lo ioduro:



5. LE SCISSIONI DEI PRODOTTI PRIMARI. — I prodotti grezzi del tipo che illustriamo subiscono in generale un processo di eliminazione di Cl^- ioni per semplice azione dell'acqua.

Ad esempio dal prodotto $\text{Rh}_4\text{Cl}_9 : 7,5 \text{ N}_2\text{H}_4$, per lavaggio con acqua, ottenemmo il sale $\text{Rh}_2\text{Cl}_5 : 4 \text{ N}_2\text{H}_4$. Cioè si è attuata la scissione:



Decomposizioni analoghe subiscono in generale quasi tutti i sali di cui ci occupiamo, che però non sempre seguono processi relativamente semplici, come quello sopra indicato.

Le difficoltà che abbiamo incontrato nella ricognizione dei sali ottenuti dalle singole esperienze, risiedono per larga parte nell'intervento delle scissioni del tipo che illustriamo, dipendenti da variazioni anche modeste della diluizione, della temperatura, della velocità stessa con cui si opera la miscela iniziale dei reattivi, dai lavaggi.

Le scissioni cui accenniamo ovviamente provengono dalla relativa scarsa stabilità dei complessi presenti.

6. LA REATTIVITÀ DEI Rh^{III} -CLOROSALI IDRAZINICI. — Accennammo già all'autodecomposizione più o meno lenta che osservammo, lasciando i preparati secchi all'aria, con perdite anche notevoli di azoto.

Con soluzioni alcaline a caldo si nota la decomposizione che porta fino a Rh metallico, con sviluppo di azoto.

L'ossidazione con i bromati alcalini porta alla distruzione dei residui idrazinici che generano azoto, agendo a caldo in mezzo alcalino. Si forma

anche il noto idrossido nero-verdastro, contenente $\text{Rh}(\text{OH})_4$. Il prodotto da noi ottenuto per questa via è affatto analogo a quello descritto nella letteratura. Con HCl concentrato sviluppa cloro. Evidentemente l'eccesso del bromato ossida Rh^{III} a tetravalente e forse oltre. Stiamo indagando il processo nel dettaglio.

La cianurazione con KCN in soluzione diluita dei clorosali idrazinici, solidi, polverosi, porta in generale alla formazione di cianuri tipici, finora non conosciuti:



Questi sali sono di colore giallo ocra chiaro, insolubili, molto stabili: resistono nel vuoto a 100° anche per tempi prolungati.

PARTE SPERIMENTALE.

Crediamo opportuno ripetere che le preparazioni e le analisi che riportiamo, non intendiamo riferirle a composti definiti. Finora non ci è stato possibile escludere che i prodotti considerati siano miscele di sali più semplici a rapporti molecolari determinati dalle condizioni di esperienza, sali doppi od analoghi.

Confermiamo l'estrema facilità con cui i prodotti passano da una composizione all'altra, anche con variazioni in apparenza poco significative delle singole esperienze, dei lavaggi.

Per quanto riguarda i metodi analitici, avvertiamo che il rodio venne dosato distruggendo i sali idrazinici con acqua ossigenata e ammoniaca, disciogliendo gli idrossidi con ac. cloridrico e infine precipitando il metallo con zinco, con le note successive modalità analitiche.

Il cloro venne dosato distruggendo l'idrazinosale con carbonato sodico potassico fino a fusione.

L'azoto venne generalmente dosato al micro Dumas. Operammo anche l'ossidazione con KBrO_3 in soluzione alcalina, agendo in atmosfera di CO_2 e raccogliendo il gas su azotometro. I valori Dumas e ossidimetrici coincidevano, entro i limiti d'errore dei metodi. L'idrogeno infine venne dosato per micro combustione.

I numeri di ordine dei singoli prodotti corrispondono a quelli della Tabella I.

I) $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_5(4 \text{ N}_2\text{H}_4-\text{H})\}$. — Il sale è stato ottenuto aggiungendo alla soluzione acquosa di $\text{K}_3\text{RhCl}_6 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, al 4% circa, lentamente quella idrazinica nel rapporto 1 $\text{Rh}/4,5$ mol. N_2H_4 sotto viva agitazione, a 60° , in atmosfera di A . La filtrazione e il lavaggio sono stati pure compiuti nella stessa atmosfera.

Il sale, essiccato nel vuoto su acido solforico e potassa, è giallo ocra chiaro, insolubile in acqua e nei solventi organici.

All'analisi è risultato:

	trov. %	Rh 36,50	Cl 32,60	N 20,56	H 3,55
per $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_5\text{N}_8\text{H}_{15}\} 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ calc.		37,10	32,07	20,23	3,60

Lo stesso sale è stato ottenuto operando come sopra, a 15° . Il prodotto essiccato risultava:

	trov. %	Rh 35,33	Cl 29,20	N 20,02	H 3,82
per $\{\text{Rh}_2\text{Cl}_5\text{N}_8\text{H}_{15}\} 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ calc.		34,65	29,80	19,34	4,40

I sali sono diamagnetici:

$$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -112$$

II) $\{\text{Rh}_4\text{Cl}_9(7,5 \text{ N}_2\text{H}_4-3 \text{ H})\}$. — Il prodotto è stato ottenuto con le modalità del precedente, aggiungendo rapidamente la soluzione di idrazina, da 3 a 4 mol. per 1 Rh , a 30° . All'analisi è risultato:

	trov. %	Rh 40,20	Cl 30,00	N 21,02	H 3,76
per $\{\text{Rh}_4\text{Cl}_9\text{N}_{15}\text{H}_{27}\} 4 \text{ H}_2\text{O}$ calc.		39,65	30,68	20,20	3,37

Il sale più deacquificato ha dato:

	trov. %	Rh 40,60	Cl 31,70	N 21,05
per $\{\text{Rh}_4\text{Cl}_9\text{N}_{15}\text{H}_{27}\} 2 \text{H}_2\text{O}$	calc.	41,00	31,85	20,90

Il complesso è quello che è apparso più di frequente nelle nostre preparazioni, anche con oscillazioni notevoli dei rapporti iniziali dei reagenti, come sopra indicato. Risulta diamagnetico:

$$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -318 \text{ a } 15^\circ.$$

III) $\{\text{RhCl}_2(2,25 \text{N}_2\text{H}_4-\text{H})\}$. - Si è operato, come per i precedenti preparati, in soluzioni del rodio-esacloro-sale al 2 % circa, con rapporti 1,5/3,5 N_2H_4 , temperatura 55° circa e pH = 6 alla fine.

Il sale essiccato presenta gli stessi caratteri dei precedenti; all'analisi è risultato:

	trov. %	Rh 39,30	Cl 26,61	N 23,37
per $\{\text{RhCl}_2\text{N}_{4,5}\text{H}_8\} \text{H}_2\text{O}$	calc.	39,15	26,90	23,95

È diamagnetico:

$$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -16 \text{ a } 15^\circ.$$

IV) $\{\text{Rh}_4\text{Cl}_{7,5}(10,5 \text{N}_2\text{H}_4-4,5 \text{H})\}$. - Alla soluzione dell'esaclorosale potassico vennero aggiunte 8 mol. di idrazina per 1 Rh a 30° , sempre escludendo l'aria con A. Il sale precipitato corrispondeva a:

	trov. %	Rh 36,60	Cl 23,01	N 26,22
per $\{\text{Rh}_4\text{Cl}_{7,5}\text{N}_{21}\text{H}_{37,5}\} 7 \text{H}_2\text{O}$	calc.	36,25	23,40	25,88

In altre preparazioni il sale si è prodotto anche con rapporti $\text{Rh}_4\text{Cl}_{7,5} : 5,5 \text{N}_2\text{H}_4 : 10 \text{H}_2\text{O}$. Tutti i preparati risultano diamagnetici: $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -246$.

V) $\{\text{Rh}_3\text{Cl}_5(4 \text{N}_2\text{H}_4-4 \text{H})\}$. - Si è operato con il rapporto Rh : 3,5 N_2H_4 , aggiungendo lentamente la base alla soluzione rodica, mantenuta a 80° . Il pH finale risultava 6,5.

All'analisi è risultato:

	trov. %	Rh 42,80	Cl 24,74	N 15,06	H 3,59
per $\{\text{Rh}_3\text{Cl}_5\text{N}_8\text{H}_{12}\} 6 \text{H}_2\text{O}$	calc.	43,00	24,72	15,56	3,34

Lo stesso sale venne ottenuto con rapporti più elevati rispetto al rodio, di idrazina sempre operando a 80° e con le stesse modalità.

Analogamente al preparato II sopra descritto appare con frequenza. I sali sono diamagnetici: $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -20 \text{ a } 15^\circ$.

VII) $\{\text{RhCl} \cdot 3,5 \text{N}_2\text{H}_4-2 \text{H}\}$. - Il complesso lo ottenemmo con modalità diverse dalle precedenti. Alla soluzione quasi satura contenente 1 g di K_3RhCl_6 vennero aggiunti, sotto agitazione in atmosfera di A, a 20° , 25 g di idrato di idrazina commerciale all'85 % fino a completo discioglimento dei clorosali precipitatisi inizialmente. Alla soluzione colore giallo oro aggiungemmo metanolo operando la separazione frazionata del clorosale che si separa fioccoso, ma filtrabile. La frazione primaria venne lavata su filtro con metanolo acquoso e infine con alcool stesso puro. Il sale è giallo vivo, diamagnetico. Dopo essiccamento per 6 ore, all'analisi è risultato:

	trov. %	Rh 35,00	Cl 12,75	N 32,65	H 4,90
per $\{\text{RhClN}_7\text{H}_{12}\} 2,5 \text{H}_2\text{O}$	calc.	35,10	12,10	33,38	5,76

$$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 = -10.$$

Illustreremo le sue proprietà e il comportamento chimico in seguito.

In una Nota successiva esporremo le esperienze riguardanti la serie dei clorosali paramagnetici.

Ringraziamo il laureando Carlo Giuffrida che ha collaborato validamente alla esecuzione sperimentale delle ricerche.

Elettrochimica. — *Sovratensione di idrogeno su monocristalli di bismuto* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, LUISA PERALDO BICELLI e AURELIO LA VECCHIA, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

In continuazione delle nostre precedenti ricerche sulla sovratensione di idrogeno su elettrodi monocristallini ⁽¹⁾, abbiamo determinato le sovratensioni inerenti al bismuto, in bagno di HClO_4 0,1 M.

Sono stati sperimentati elettrodi a superficie orientata secondo i piani ⁽²⁾:

$$(100), (\bar{1}10) \text{ e } (111)$$

nonché elettrodi policristallini, alle temperature di 25, 40 e 55°C.

Per la tecnica sperimentale rimandiamo alle precedenti Note, e ricorderemo solo che le superficie elettrodiche sono state lucidate anodicamente, in bagno: soluzione acquosa di KJ (980 cm³), addizionata di 20 cm³ di HCl concentrato, con tensione di 20 V; con successivo funzionamento catodico in HClO_4 0,5 M a 0,2 A/m².

La riproducibilità delle misure è migliorata prepolarizzando l'elettrodo, nella cella di misura, per circa 1^h, a 15 A/m².

I principali risultati sono riassunti nella Tabella I e nelle figg. 1 e 2 e conducono alle seguenti conclusioni:

1° la sovratensione di idrogeno, su elettrodi di Bi, segue la legge di Tafel ⁽³⁾ (con le anomalie più oltre indicate);

(*) Istituto di Chimica-Fisica, Elettrochimica, Metallurgia del Politecnico di Milano. La presente ricerca è stata finanziata in parte dall'ARDC, USAF mediante il Contratto AF 61 (052)-144, tramite l'European Office ARDC, Bruxelles. Parte dell'apparecchiatura è stata procurata con fondi del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) Cu: R. PIONTELLI, U. BERTOCCI e C. TAMPLENIZZA, « Rend. Ist. Lomb. Sc. e Lett. » (A), 91, 378 (1957).

Ag: I. MARTIN TORDESILLAS, L. PERALDO BICELLI e B. RIVOLTA, « Ann. Chim. », 49, 1585 (1959).

Pb: I. MARTIN TORDESILLAS e L. PERALDO BICELLI, « Z. f. Elektrochem. », 63, 1049 (1959).

Sn: R. PIONTELLI e L. PERALDO BICELLI, questi « Rendiconti », VIII, 27, 162 (1959).

Ni: R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, id. VIII, 27, 312 (1959).

Cd: id., VIII, 28, 139 (1960).

(2) Gli stessi, per i quali sono state effettuate, in questo laboratorio, determinazioni delle sovratensioni di scambio di ioni Bi^{3+} , (G. POLI, B. RIVOLTA e A. LA VECCHIA, questi « Rendiconti », VIII, 28, 219 (1960)).

(3) In accordo con le determinazioni (inerenti ad elettrodi policristallini ed a bagni di HCl): A. HICKLING e F. W. SALT, « Trans. Farad. Soc. », 36, 1226 (1940); J. O'.M. BOCKRIS e R. PARSONS, « Trans. Farad. Soc. », 44, 860 (1948).

2° il valore assoluto $|\Delta \xi|$ delle sovratensioni misurate, dipende dall'orientamento della superficie elettrodica e, precisamente, va crescendo nell'ordine:

$$(111) < (100) < (\bar{1}10)^{(4)};$$

3° al crescere della temperatura, a parità delle altre condizioni, la sovratensione diminuisce;

4° per quanto concerne l'influenza della concentrazione dell'acido, determinata solo per il Bi ($\bar{1}10$), la soluzione più diluita ha sovratensione maggiore;

TABELLA I.

Piano	Soluzione	Temperat. (°C)	a (in mV)	b (in mV)	$\log i_0$ (i_0 in A/m ²)	Sovratensione a	
						0,1 A/m ² (in mV)	10 A/m ² (in mV)
Bi (100)	HClO ₄ 0,1 M	25°	485	150	— 3,25	330	635
		40°	440	130	— 3,40	305	570
Bi ($\bar{1}10$)	HClO ₄ 0,1 M	25°	640	120	— 5,30	390	760
		40°	600	135	— 4,45	380	740
		55°	590	145	— 4,05	330	730
Bi ($\bar{1}10$)	HClO ₄ 1 M	25°	370	130	— 2,85	—	500
		55°	335	135	— 2,50	—	470
Bi (111)	HClO ₄ 0,1 M	25°	315	140	— 2,25	—	455
Bi Policrist.	HClO ₄ 0,1 M	25°	425	105	— 4,05	305	530
		55°	370	105	— 3,55	210	475

5° il comportamento di catodi di Bi (sia mono sia poli-cristallini) si presenta anomalo sotto almeno due aspetti.

a) Mentre, comune a vari altri materiali elettrodici, è la proprietà di presentare, anziché un'unica retta di Tafel, due rami; nel caso di Bi, e

(4) Confrontando questi risultati con quelli inerenti alle sovratensioni di scambio degli ioni Bi^{3+} (ved. (2)) possiamo rilevare che la regola della anticorrelazione tra le sovratensioni dei due tipi è verificata anche in questo caso ed anche per quanto concerne l'influenza dell'orientamento.

contrariamente a quanto si presenta con i materiali finora studiati (per i quali, i due rami si tagliano); i due rami sono separati da un intervallo di forte incremento, quasi brusco, della sovratensione (vedi fig. 1).

b) Anche le leggi temporali dello stabilirsi e della scomparsa della sovratensione (quali rivelate dalle registrazioni oscillografiche, esemplificate nella fig. 2) hanno, per Bi, un andamento peculiare, che si può così riassumere.

Per piccoli valori di densità di corrente i , precisamente, sino a valori non superiori a $0,1 \text{ A/m}^2$, le tensioni elettrodiche sono più nobili di quella reversibile dell'elettrodo a idrogeno nelle stesse condizioni fisiche e di composizione del bagno.

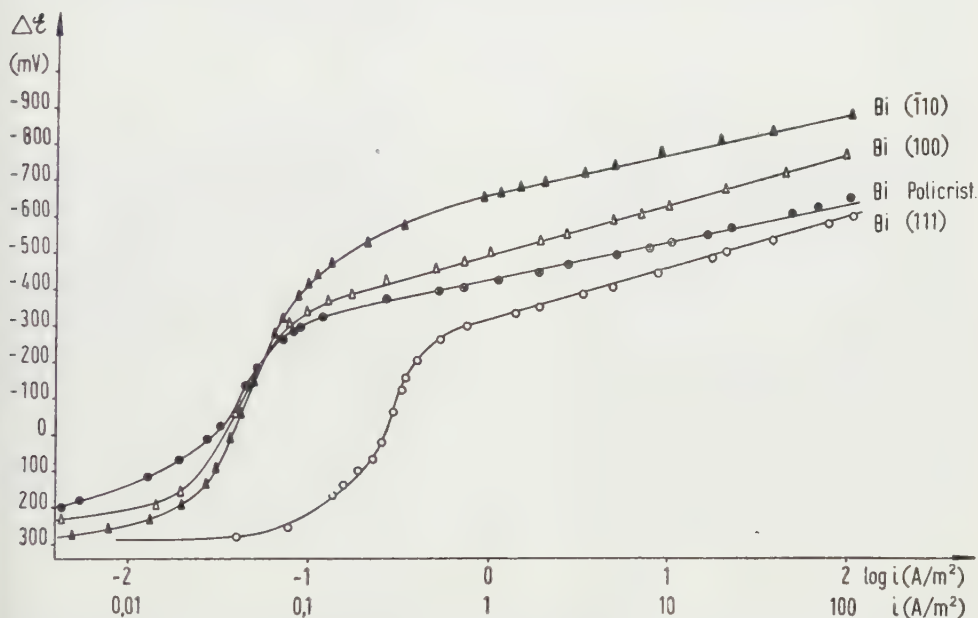


Fig. 1. — Sovratensioni di idrogeno su elettrodi di bismuto in soluzione HClO_4 $0,1 \text{ M}$.

Per funzionamento catodico, si ha solo un leggero snobilitarsi delle tensioni stesse.

Oltrepassata una d. c. dell'ordine di $0,1 \text{ A/m}^2$ si nota, alla chiusura del circuito, un lentissimo snobilitarsi della tensione di elettrodo, che si porta nel campo delle sovratensioni negative, raggiunte le quali, i fenomeni di spolarizzazione, all'apertura del circuito, sono più rapidi di quelli di polarizzazione.

Le durate dei fenomeni di polarizzazione, fino ad un valore di quasi stazionarietà, e di spolarizzazione all'apertura, tendono successivamente a coincidere; dopodiché il fenomeno di polarizzazione diventa sempre più rapido ed è caratterizzato dalla comparsa di flessi.

A partire da questo intervallo, i cui limiti sono fortemente influenzati dalla storia dell'elettrodo, le curve di variazione nel tempo conservano la stessa forma; mentre le caratteristiche: sovratensioni (di quasi regime) in

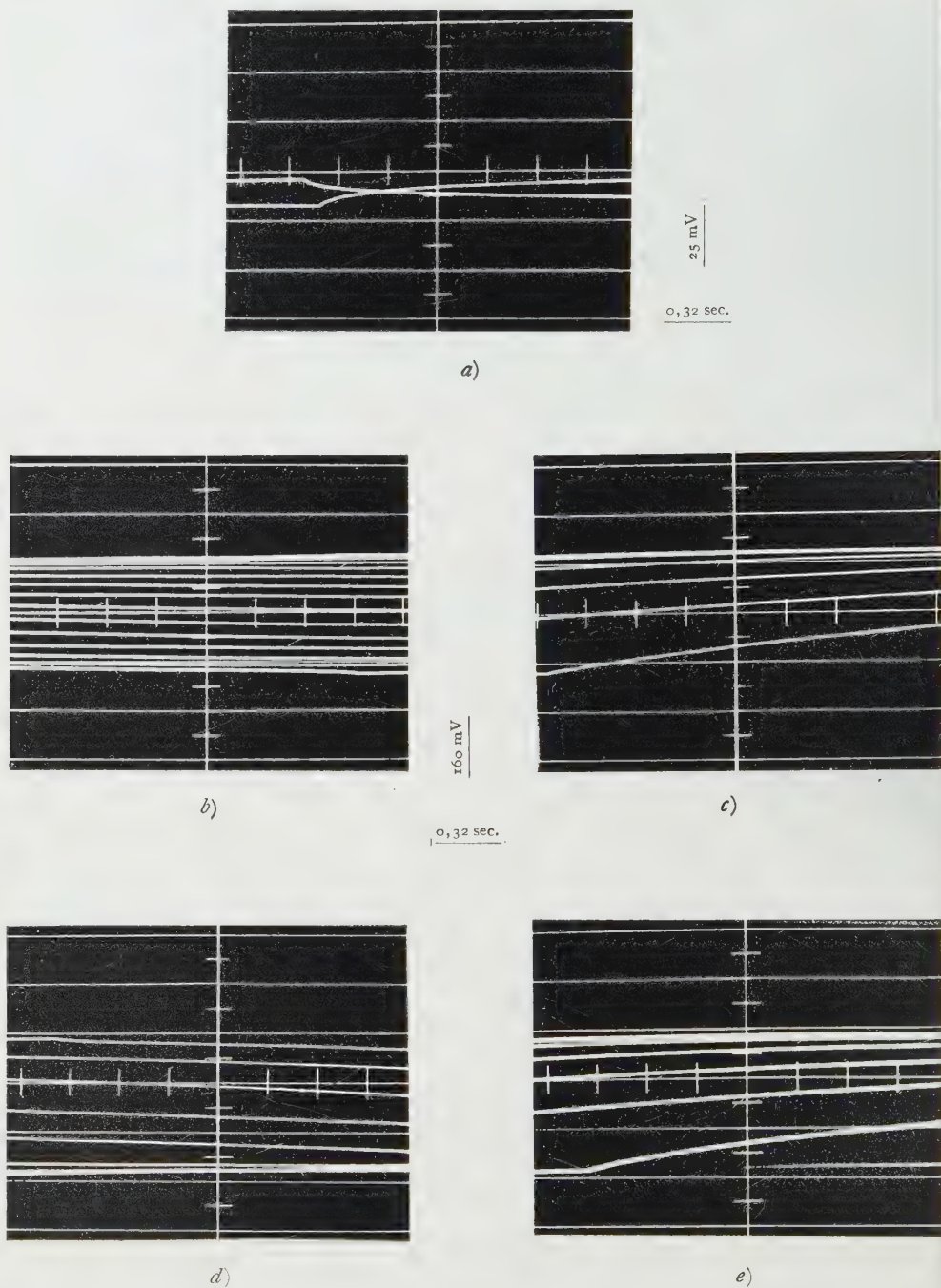


Fig. 2 a. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo Bi (100)/HClO₄ 0,1 M.

- a) $i = 0,5 \text{ A/m}^2$, chiusura ed apertura
 b) $i = 0,1$, chiusura
 c) $i = 0,1$, apertura
 d) $i = 0,1$, chiusura
 e) $i = 0,1$, apertura

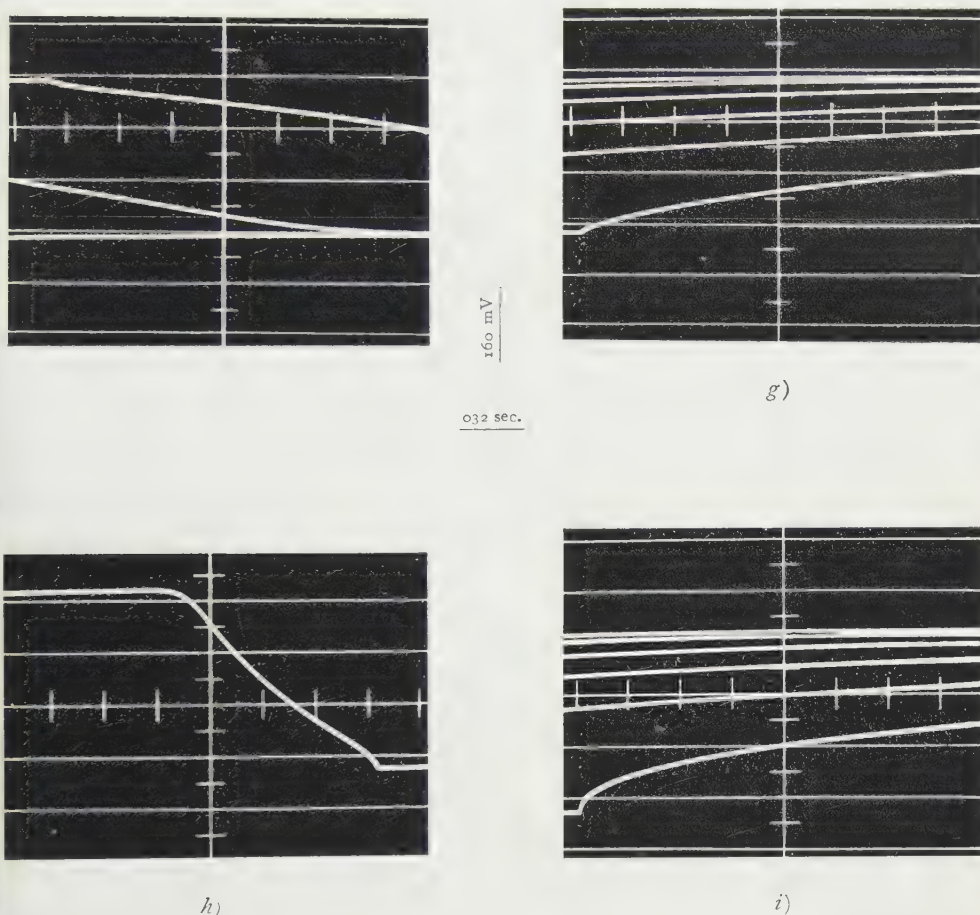


Fig. 2 *b*. - Oscillogramma sovratensione funzione del tempo Bi (100)/HClO 0,1 M.

- f) $i = 0,2$ A/m² , chiusura
 g) $i = 0,2$ " , apertura
 h) $i = 1$ " , chiusura
 i) $i = 1$ " , apertura

funzione del logaritmo della d. c., assumono l'andamento rettilineo previsto dalla legge di Tafel.

I pretrattamenti polarizzanti anticipano i valori di d. c., in corrispondenza ai quali si ha questo cambiamento di comportamento. Per questo, trattamenti del tipo: finitura catodica dopo lucidatura anodica; prepolarizzazione in cella; passaggio dalle determinazioni per valori crescenti della d. c. alle determinazioni per valori decrescenti, influenzano fortemente l'intervallo di d.c., in corrispondenza al quale si verifica il « salto di sovratensione ».

Rinviando a Nota successiva una dettagliata analisi delle possibilità di interpretazione di questo singolare comportamento, ci limiteremo, ora a

rilevare, che i fenomeni descritti corrispondono indubbiamente ad effetti di « saturazione », acquisita dalla superficie catodica, con conseguente sua disattivazione rispetto a stadi cineticamente significativi della reazione catodica. Essendo da escludere l'intervento di inibitori estranei, ed anche in considerazione dei valori di nobiltà anomala, che si riscontrano su elettrodi freschi, nel campo delle più basse d. c., l'attitudine di Bi a formare idruri ⁽⁵⁾, appare come circostanza essenziale per render conto di questo comportamento.

•

(5) Ved. ad esempio « *Gelins Handbuch der anorg. Chemie* », N. 19 Wismut, Verlag Chemie, Berlin 1927, p. 105.

Geologia. — *Sull'estensione dei plutoni granitici nel Karakorum e nell'Hindu Kush (Asia Centrale).* Nota ^(*) del Corrisp. ARDITO DESIO.

È nota da tempo la presenza di plutoni granitici (incl. granodioritici) nelle catene del Karakorum e dell'Hindu Kush, ma molte lacune sono rimaste circa la loro estensione superficiale specialmente nel Karakorum Occidentale e nell'Hindu Kush. Nel recente dopoguerra alcune di queste maggiori lacune sono state colmate dalla spedizione che ho avuto l'onore di dirigere fra il 1953 e il 1955 e che ha operato nel Karakorum Occidentale, fra questo e l'Hindu Kush e, sia pure fuggevolmente, anche in quest'ultima catena ⁽¹⁾. Altri dati in proposito sono stati pubblicati in questo frattempo da parte di una spedizione tedesco-austriaca del 1954 che si è svolta specialmente nella regione di Hunza ⁽²⁾ e di una missione dell'O.N.U. ⁽³⁾.

Se si cerca di comporre ora un quadro sommario dei principali plutoni finora noti partendo da quelli più conosciuti del Karakorum Orientale, si possono distinguere nel Karakorum i seguenti plutoni che denominerò convenzionalmente come segue:

1) *Plutone granitico del Ladak*: corrisponde grossolanamente alla parte assiale della così detta catena del Ladak.

Non è ancora abbastanza conosciuto soprattutto verso le due estremità sud-orientale e nord-occidentale. Ha, comunque, una direzione NO-SE, una lunghezza maggiore di 300 km ed una larghezza massima che superiore di poco ai 40 km. Sono oscuri i suoi rapporti con le masse ignee della regione delle Deosai, regione ancora insufficientemente conosciuta dal punto di vista geolitologico.

2) *Plutone granitico assiale (centrale) del Karakorum*. È il più lungo di tutti misurando circa 550 km fra il medio Shayok, nel Ladak, e Mastuj nel Chitral, con una larghezza massima di 25 km. Questo grandioso plutone descrive un arco, con la convessità rivolta a nord, che ha grossolanamente come centro il vertice della così detta «sintassi himalayana occidentale».

3) *Plutone granitico del Sasser*, in corrispondenza della parte assiale della catena omonima. Ha una direzione NO-SE, una lunghezza di circa 175 km, una larghezza di una quarantina e compone la porzione orientale del Karakorum. Presenta varie masse satelliti specialmente vaste verso NO

(*) Presentata nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) A. DESIO (1956), *Sulla costituzione geologica della catena del Karakorum (Himalaya)*. XX International Congress. Mexico.

(2) H. J. SCHNEIDER (1957), *Tektonik und Magmatismus im NW-Karakorum*. «Geol. Rundschau», Bd. 46,4,2, pp. 426-476, Stuttgart.

(3) J. F. IVANAC, D. M. TRAVES, D. KING (1956), *The Geology of the N. W. portion of the Gilgit Agency*. «Rec. Geol. Survey of Pakistan», vol. VIII, p. 2, pp. 1-60, Karachi.

e verso E, masse che rappresentano probabilmente emergenze dello stesso plutone.

I tre plutoni suddetti hanno il massimo sviluppo nella porzione orientale della catena del Karakorum. Quello centrale, soltanto, prosegue infatti verso ponente, oltre la catena del Karakorum vera e propria, mentre gli altri due, pur essendo disposti parallelamente al precedente, si arrestano senza raggiungere l'estremo nord dell'arco, in corrispondenza della sintassi himalayana occidentale. È vero che sia internamente (verso sud), sia esternamente (verso nord) al plutone centrale, emergono più ad ovest piccole masse di granito, ma non v'è un'apparente continuità, almeno superficiale, con i grandi plutoni del Sasser e del Ladak.

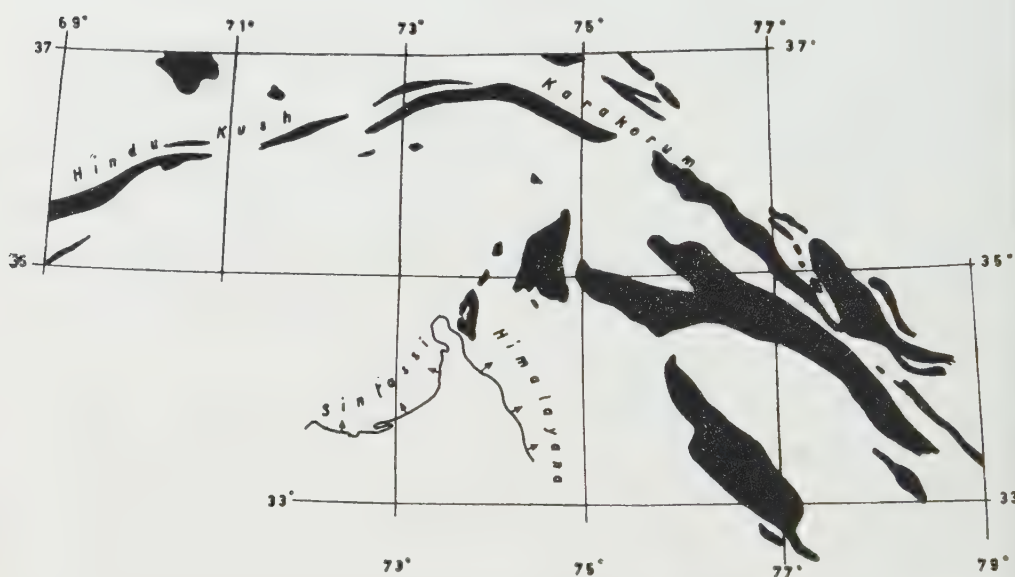


Fig. 1. Distribuzione dei principali plutoni granitici nel Karakorum e nell'Hindu Kush (in nero).

Esternamente, al ramo occidentale del plutone centrale si giustappongono invece i plutoni granitici e granodioritici dell'Hindu Kush. Così un plutone emerge in corrispondenza della parte assiale della catena del Tirich Mir, con direzione ENE-OSO e seguita verso sud-ovest passando dal Pakistan Nord-occidentale all'Afghanistan. Un altro plutone molto allungato interposto fra i due suddetti, è quello di Darkot, che si distende da ENE a OSO mantenendosi per vari chilometri parallelo a quello assiale del Karakorum (fig. 1).

Nella parte sud-occidentale dell'Hindu Kush le nostre conoscenze sulla distribuzione superficiale delle masse granitiche ed affini sono ancora, come s'è detto, molto scarse. Si conoscono tuttavia affioramenti granitici e granodioritici molto allungati secondo gli assi orografici e tettonici, come ad esempio quello che dai dintorni di Munjan si dirige verso SO sin quasi al territorio di Saigan, con uno sviluppo lineare di almeno 300 km. Anche in questa re-

gione occidentale dell'Hindu Kush, accanto alle masse intrusive acide principali compaiono qua e là ammassi minori di cui probabilmente si conosce per ora soltanto una piccola parte.

Un fatto che va messo subito in rilievo è la costante posizione assiale dei plutoni granitici rispetto alle catene montuose che formano il fascio orografico del Karakorum e dell'Hindu Kush, fatto questo comune del resto a molte altre catene montuose e che non sembra essere senza significato geologico.

Comunque le maggiori masse granitiche del Karakorum e dell'Hindu Kush e delle regioni montuose contermini sembrano distribuite, secondo grandi archi su per giù concentrici, intorno al vertice della sintassi himalayana occidentale, ora accostandosi, ora distanziandosi, ora dilatandosi anche considerevolmente come nella parte sud-orientale del territorio considerato, ora riducendosi o costipandosi. Fra zona e zona granitica si interpongono strisce di rocce sedimentarie che vanno dal Paleozoico all'Eocene e che si presentano spesso sensibilmente e talora profondamente metamorfosate. Le variazioni in ampiezza degli affioramenti granitici possono essere interpretati sia come conseguenza della diversa profondità raggiunta dalla erosione, sia di deformazioni tettoniche, sia di ondulazioni assiali delle teste dei plutoni. I quali, secondo le indagini geofisiche del Marussi⁽⁴⁾ sono sede di importanti anomalie gravimetriche negative che sembrano indicare una loro unione ed amplificazione in profondità. Esisterebbe cioè, in profondità, una maggiore continuità fra le grandi masse granitiche affioranti e fra queste ed i lembi minori, come se si trattasse di un unico grande plutone impostato in corrispondenza dell'asse del geosinclinale della Tetide.

Se si accetta tale conclusione si viene ad attribuire implicitamente la medesima età alle maggiori manifestazioni intrusive che molti motivi portano a riferire alla fase sinorogenica del ciclo magmatico alpino (Terziario). È indubitabile che notevoli analogie esistono nella composizione petrografica e nella struttura dei plutoni sopra ricordati, per quanto non manchino differenze che potrebbero tuttavia essere almeno in parte imputabili alla scarsità delle nostre conoscenze, che sono ancora fondate su osservazioni sommarie di campagna e sull'esame di campioni prelevati sporadicamente e scarsamente rispetto al soggetto di studio. Possiamo dire tuttavia che la composizione litologica delle masse ignee più diffuse – che per ora manterremo distinte come nomenclatura senza pregiudizio di una loro unità strutturale – corrisponde a quelle di un granito biotitico con passaggi alle granodioriti e che il corpo dei plutoni sembra abbastanza omogeneo, mentre appaiono spesso assai eterogenee le loro porzioni periferiche ove sono diffuse le facies agmatitiche e similari. Anche i rapporti con le rocce incassanti sono variabili da luogo a luogo in uno stesso plutone, come ad esempio in quello del Baltoro,

(4) A. DESIO, A. MARUSSI (1960), *On the Geotectonics of the Granits in Karakorum and Hindu Kush (Central Asia)*. Nota presentata al XXI International Geological Congress. Copenhagen.

ove si possono trovare a non grandi distanze contatti concordanti e contatti discordanti ⁽⁵⁾.

Questi ed altri fatti ci lasciano intravedere una storia molto complessa dei plutoni del Karakorum e dell'Hindu Kush, sulla quale non è il caso di insistere più oltre in questa sede. Vorrei soltanto ritornare sulla singolare configurazione, dirò così, planimetrica di questi plutoni che si dispongono come s'è detto, ad arco intorno alla sintassi himalayana per cui vien fatto di chiederci se e quali legami sussistano fra questa particolare struttura tettonica e la distribuzione delle masse ignee. In altre parole, se tale configurazione sia originaria o sia infine la conseguenza di una torsione subita dai plutoni dopo la loro impostazione. Se si tiene conto, però, che i plutoni sono allineati parallelamente agli assi tettonici della regione e che gli uni sono legati agli altri, il quesito va esteso a tutt'intera la struttura tettonica Karakorum-Hindu Kush. Potremo allora chiederci se l'intera Tetide aveva in origine un decorso così arcuato o se invece il suo andamento è stato modificato dagli eventi orogenici. Il problema, così espresso, diventa troppo ampio perché possa venire affrontato in questa nota, che ha un compito assai più modesto, e cioè di segnalare la diffusione delle masse granitiche nel Karakorum e nell'Hindu Kush.

(5) A. DESIO, B. ZANETTIN (1957), *Notizie geologico-petrografiche preliminari sul bacino del ghiacciaio Baltoro*. «La Ricerca Scientifica», anno 27, n. 3, pp. 657-673, Roma.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Possibilità di considerare un simbolo fondamentale in più nell'analisi dimensionale.* Nota di DALBERTO FAGGIANI, presentata (*) dal Socio A. SIGNORINI.

I. È ben noto che nell'applicazione dell'analisi dimensionale a particolari problemi di meccanica si ottengono risultati soddisfacenti considerando, oltre le tre solite dimensioni fondamentali, una quarta opportunamente scelta. L'esempio forse più interessante al riguardo è dato dal classico problema di Stokes trattato da P. W. Bridgman⁽¹⁾ appunto con le fondamentali L (lunghezza), M (massa), T (tempo) ed F (forza), senza — la cosa è assai significativa — dover considerare una costante dimensionata in aggiunta alle quantità indipendenti controllanti il fenomeno.

Ci è sembrato interessante esaminare la possibilità di una sistematica estensione, sia ai problemi meccanici più semplici, sia ad altri più complessi, di questa aggiunta; di considerare cioè $m + 1$ grandezze fondamentali invece delle solite m (3 per la meccanica, 4 per l'elettrologia e la termica). Allo scopo ci è sembrato dare un utile suggerimento il fatto che il gruppo di trasformazioni di Lorentz assegna alle dimensioni un particolare nuovo carattere, suddividendole in due sottoclassi che possiamo dire (per quanto subito ricorderemo): *monovarianti* e *bivarianti*; tra le prime essendo il tempo, la temperatura θ , la corrente elettrica I ; tra le seconde la lunghezza e la massa inerziale.

Invero una dimensione fondamentale — considerata, si noti, indipendentemente dalle altre — è definita dai due soliti osservatori inerziali con numeri che stanno in un preciso, ben noto, rapporto che diciamo *varianza*. Questo carattere variantivo è espresso da una potenza della nota quantità relativistica $\gamma = (\sqrt{1 - \beta^2})^{-1}$ con $\beta = w/c$, se w è il modulo della velocità tra osservatore ed osservato e c la velocità di propagazione della luce. Precisamente devono distinguere una lunghezza misurata nel piano normale al vettore w , che indicheremo con L_{\perp} , di varianza *limite* γ^0 , ed una lunghezza misurata parallelamente a w , che indicheremo con L_{\parallel} , di varianza *limite* γ^{-1} ; inoltre una massa definita operativamente (sempre in relazione a w) come « trasversale » M_{\perp} da una « longitudinale » M_{\parallel} , presentanti rispettivamente le varianze *limiti*: γ e γ^3 . Intenderemo come varianza « limite » quella pertinente alla grandezza in esame considerata del tutto indipendentemente dalle altre.

(*) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) P. W. BRIDGMAN, *Dimensional Analysis*, New Haven, 1922, 1931.

Un modo sistematico di scrivere una $(m+1)^{\text{ma}}$ equazione (corrispondentemente all'assunzione di un $(m+1)^{\text{mo}}$ simbolo fondamentale) conseguente dalla precedente osservazione è dunque quello di assumere una delle due dimensioni bivarianti - la L (L_{\perp} , L_{\parallel}) ovvero la M (M_{\perp} , M_{\parallel}) secondo il carattere del problema - con entrambe le sue componenti, una delle quali viene così a svolgere il ruolo di simbolo complementare.

2. Esaminiamo alcuni problemi col metodo dianzi proposto, scegliendo quelli che ci sono sembrati più interessanti, o per il loro intrinseco risultato, o per il ruolo da essi svolto nello sviluppo dell'analisi dimensionale, ovvero ancora al fine di illustrazione del metodo; tutti ovviamente servendo a saggiarne l'attendibilità.

Condizione necessaria è che sia possibile definire una direzione di riferimento rispetto alla quale acquistano significato gli indici \perp e \parallel .

ESEMPIO 1. *Periodo di rivoluzione di un pianeta.* - Poniamo m_S la massa del Sole, m_P quella del pianeta (unico), r la loro distanza e G la costante gravitazionale. Il periodo è: $t = f(m_S, m_P, r, G)$.

Pensiamo ad un osservatore esterno al sistema (m_S, m_P). Questi sceglie come direzione di riferimento quella lungo la quale tutto il sistema si muove, e ad esso assegna una massa longitudinale $m(M_{\parallel})$; ciò perché non può precisare alcuna forza trasversale agente sull'intero sistema. Lo stesso osservatore assegna al pianeta - in relazione al solo moto orbitale (supposto circolare attorno al centro di m_S) - una massa trasversale $m_P(M_{\perp})$. Posto infine m_P trascurabile numericamente rispetto ad m_S la suddetta m si confonde con m_S . Con ciò alla costante G corrisponde l'equazione dimensionale $L_{\perp}^3 M_{\parallel}^{-1} T^{-2}$ come si deduce dalla relazione di Newton. Alla r infine corrisponde L_{\perp} .

Seguendo uno dei soliti metodi si ottiene come (unico) prodotto caratteristico: $\frac{Gm_S t^2}{r^3}$, che corrisponde alla nota formula della meccanica celeste:

$t = k \sqrt{\frac{r^3}{Gm_S}}$, valida per m_P trascurabile rispetto ad m_S ; ipotesi fatta appunto nel nostro discorso. Si noti infine che compare nel nostro calcolo una sola componente della lunghezza (la L_{\perp}) che si può scrivere qui L .

ESEMPIO 2. *Pendolo composto.* - Consideriamo tra le variabili indipendenti il momento d'inerzia μ conglobando così la massa m con l'accelerazione di gravità g . Dette l ed l_1 le lunghezze, del pendolo e dell'arco di oscillazione, è: $t = f(l, l_1, mg, \mu)$.

Assumiamo come direzione di riferimento quella della tangente all'arco detto nella posizione di equilibrio di m . Con ciò si hanno le seguenti corrispondenze: $l \rightarrow L_{\perp}$, $l_1 \rightarrow L_{\parallel}$, entrambe per le condizioni limiti di arco l_1 confondendosi con la retta orizzontale; $mg \rightarrow L_{\perp} M_{\perp} T^{-2}$ essendo una forza qui trasversale; infine $\mu \rightarrow L_{\perp}^2 M_{\perp}$. Operando al solito si trova che un solo prodotto, e cioè $\frac{mg \cdot l \cdot t^2}{\mu}$, caratterizza le oscillazioni di piccolissima ampiezza. Si noti

che compare una sola componente della massa (la M_{\perp}) che si può dunque scrivere M .

ESEMPIO 3. *Resistenza di una goccia* muoventesi uniformemente lungo l'orizzontale in mezzo viscoso. Poniamo: $F = f(D, \eta, \delta, w)$, dove F è la resistenza, D il diametro, η la viscosità e δ la densità; w infine la velocità la cui direzione è assunta quale riferimento ($L_{\parallel} T^{-1}$).

La F è longitudinale e pertanto ad essa corrisponde $L_{\parallel} M_{\parallel} T^{-2}$, che si può scrivere: $L_{\parallel} M T^{-2}$, mentre alla δ la combinazione $L_{\perp}^{-2} L_{\parallel}^{-1} M_{\parallel}$ (qui: $L_{\perp}^{-2} L_{\parallel}^{-1} M$). Al diametro D corrisponde L_{\parallel} ; ciò perché la F è funzione dell'area della superficie di contatto e le variazioni di essa area sono svelate da D misurato appunto lungo w (Si noti che D misurato nel piano normale è invariante). Infine alla viscosità η , data la sua definizione, corrisponde la combinazione $L_{\parallel}^{-1} M_{\parallel} T^{-1}$ (qui $L_{\parallel}^{-1} M T^{-1}$). Il prodotto caratteristico risulta dato da $\frac{F}{D \eta w}$, in accordo con la legge di Stokes per le piccole velocità.

ESEMPIO 4. *Massa della goccia* pendente per capillarità e suo periodo di oscillazione all'atto del distacco. La goccia è pensata formarsi molto lentamente.

Poniamo $m = f(D, g, \delta, \sigma)$ con D diametro misurato nella strozzatura sul piano orizzontale, g accelerazione di gravità, δ densità e σ tensione superficiale. Direzione di riferimento quella di g ($g \rightarrow L_{\parallel} T^{-2}$); $m \rightarrow M$; $D \rightarrow L_{\perp}$; $\delta \rightarrow L_{\perp}^{-2} L_{\parallel}^{-1} M$ come prima; infine: $\sigma \rightarrow L_{\perp}^{-1} L_{\parallel} M T^{-2}$ essendo una forza (qui longitudinale) riferita alla lunghezza della circonferenza di diametro D . Con ciò il prodotto caratteristico risulta: $mg/D\sigma$ in accordo con la formula di Tate.

Poniamo il periodo di oscillazione $t = \varphi(D, g, \delta, \sigma)$ così che il prodotto caratteristico risulta $Dg^2 \delta t^2 / \sigma$ come può aversi con un calcolo diretto in base alle ipotesi implicite nel calcolo dimensionale.

ESEMPIO 5. *Deflusso laminare in tubi cilindrici*. — La resistenza specifica R (forza tangenziale unitaria τ riferita al diametro D) è posta: $R = f(D, \delta, \eta, w)$. Assunta quella di w quale direzione di riferimento si hanno le corrispondenze: $D \rightarrow L_{\perp}$, $R \rightarrow L_{\perp}^{-2} M T^{-2}$ mentre le altre sono ormai note. In conclusione risulta caratteristico il prodotto $D^2 R / w \eta$ in pieno accordo con quanto dice la fluidodinamica.

Gli esempi seguenti si riferiscono a fenomeni meccanici puri controllati da 5 variabili indipendenti.

ESEMPIO 6. *Problema di Stokes*. — Velocità limite w di una sferetta mobile in mezzo vischioso lungo la verticale (direzione di riferimento).

Se δ_s e δ_m indicano le due densità, della sfera e del mezzo, è: $w = f(D, g, \eta, \delta_s, \delta_m)$ col già visto significato per D, g, η . La velocità limite è raggiunta quando il peso P del corpo cadente (peso assoluto diminuito della spinta) uguaglia la resistenza totale F . Ora P è proporzionale al volume ma qui, per tener conto delle due varianze limiti della lunghezza, scriviamo: $P = k D_{\perp}^2 D_{\parallel}$; la resistenza va allora posta: $F = k' D_{\perp} D_{\parallel}$; pertanto le condizioni di equilibrio sono espresse da $k D_{\perp} = k'$. In conclusione il diametro controllante la w limite va misurato sul piano normale (in contrasto con quanto è

risultato nell'es. 3). Operando nel modo ormai noto con i simboli L_{\perp} , L_{\parallel} , M , T si trova:

$$w = k \frac{D^2 g \delta_m}{\eta} \cdot \varphi \left(\frac{\delta_s}{\delta_m} \right);$$

con k costante e φ funzione arbitraria; risultato ottenibile considerando una quarta grandezza come fondamentale ⁽¹⁾.

ESEMPIO 7. *Deflusso turbolento in tubi cilindrici.* - Nella luce del metodo qui proposto il regime turbolento va trattato in modo diverso da quello seguito per il regime laminare (esempio 5). Allo scopo introduciamo una 5ª quantità indipendente (oltre quelle dell'esempio 5) scomponendo la velocità nelle due componenti: longitudinale w_{\parallel} con corrispondente deflusso di massa, trasversale w_{\perp} senza trasporto di massa connesso, ma influenzante la resistenza R [Questa w_{\perp} può essere messa in relazione con la lunghezza di mescolanza di Prandtl]. Poniamo dunque: $R = f(D, w_{\parallel}, w_{\perp}, \eta, \delta)$, così che in base ai simboli L_{\perp} , L_{\parallel} , M , T otteniamo:

$$(*) \quad R = k \frac{\delta w_{\parallel} w_{\perp}}{D} \cdot \varphi \left(\frac{\eta}{w_{\perp} \delta D} \right).$$

Introdotta il rapporto $\omega = w_{\perp}/w_{\parallel}$ (che può considerarsi un indice di turbolenza), posto $\lambda' = RD/\delta w^2$ con w velocità longitudinale controllante la portata del condotto, ed infine $Re = Dw/\nu$ numero di Reynolds (ν viscosità cinematica), la precedente diventa:

$$\frac{\lambda'}{\omega} = k \cdot f(\omega \cdot Re).$$

Questa, data la (*), è riducibile ad una espressione contenente due soli prodotti adimensionali; pertanto ω deve potersi esprimere come funzione di λ' e Re . Possiamo allora scrivere:

$$\lambda' = k \cdot f_1(\lambda', Re),$$

che contiene come caso particolare la nota espressione logaritmica di von Kármán.

3. Consideriamo dopo ciò due casi di moto descrivibili con quattro dimensioni fondamentali e pertanto, nel nostro metodo, con cinque simboli di riferimento.

ESEMPIO 8. *Moto di una carica in campo elettrico.* - Il campo E è assunto in direzione normale a quella della velocità w_0 del corpuscolo carico quando entra nel campo. La coordinata x è presa lungo w_0 , quella y in direzione normale. Poniamo allora: $y = f(x, w_0, m, Q, E)$ con m e Q massa e carica del corpuscolo. Assumendo come fondamentali i simboli L_{\perp} , L_{\parallel} , M , T , Q , e notando che il campo è qui dato dal rapporto tra una forza trasversale (rispetto a w_0) ed una carica, si trova:

$$y = k \frac{QE}{mw_0^2} x^2$$

che, per $k = 1/2$, coincide col risultato dato dal calcolo diretto nel caso di campo uniforme.

Notiamo che applicando un calcolo analogo al moto della carica in campo magnetico trasversale si giunge ad un risultato ancora soddisfacente.

ESEMPIO 9. *Propagazione unidirezionale di una fiamma in regime laminare.* — Il problema è stato trattato da Schultz-Grunow⁽²⁾ considerando 5 grandezze indipendenti (lunghezza, massa, tempo, calore e temperatura) e pertanto con una fondamentale in più. Noi lo esamineremo in base ai simboli di riferimento L_{\perp} , L_{\parallel} , M , T , Θ (temperatura). Il caso più semplice è quello di due reagenti; questi abbiano le concentrazioni iniziali $C_{1,0}$ e $C_{2,0}$ e siano caratterizzati dalla rapidità di reazione $k = \frac{1}{C_{1,0} \cdot C_{2,0}} \frac{dC_1}{dt}$ (volume reagente diviso mole per tempo) e dal calore di reazione riferito alla mole q . Le grandezze fisiche influenzanti il processo sono: la conduttività termica λ , il coefficiente di diffusione D , il calore volumetrico c' (calore diviso volume per temperatura), la temperatura Θ . La quantità dipendente è la velocità iniziale di propagazione u_0 , che dà la direzione di riferimento; tutto il processo essendo, come già detto, unidirezionale.

Presentiamo la matrice degli esponenti considerando invece di k e di q le quantità $\alpha = C_{1,0} \cdot k$ e $\beta = C_{1,0} \cdot q$ che offrono riferimenti chimico-fisici più significativi.

	α	β	D	$C_{2,0}$	c'	λ	u_0	Θ	$C_{1,0}$
L_{\perp}	0	-2	0	-2	-2	-2	0	0	-2
L_{\parallel}	0	1	2	-1	1	3	1	0	-1
M	0	1	0	1	1	1	0	0	1
T	-1	-2	-1	0	-2	-3	-1	0	0
Θ	0	0	0	0	-1	-1	0	1	0

Operando come dovuto si trovano i gruppi caratteristici:

$$\frac{\alpha \lambda}{c' u_0^2}, \quad \frac{\beta}{c' \Theta}, \quad \frac{D c'}{\lambda}, \quad \frac{C_{2,0}}{C_{1,0}};$$

che sono identici a quelli di Schultz-Grunow.

4. La notevole varietà degli esempi sviluppati soddisfacentemente ci sembra autorizzi l'affermazione di attendibilità del metodo qui proposto. Sarà dunque lecito presentare, con le dovute riserve, una conclusione di carattere generale e precisamente una regola complementare per la definizione dell'omogeneità fisica; regola complementare perché dichiarata in aggiunta a quella comunemente considerata. Ecco: i due membri delle relazioni della Fisica dovrebbero, oltre che presentare l'equidimensionalità, dimostrarsi

(2) F. SCHULTZ-GRUNOW, «Zeit. f. Phy. Chem.», 201, 212 (1952). Ved. anche in *I modelli nella tecnica*, vol. I, p. 658, «Acc. Lincei», 1956, Roma.

riducibili allo stesso carattere variantivo (rispetto al gruppo di Lorentz); in particolare essere caratterizzati dalla stessa varianza « limite » (quale, ad esempio, precisata nel paragrafo 1).

Questa riducibilità verrebbe dunque a costituire un nuovo vincolo, in aggiunta a quelli suggeriti dalla comune regola, che sono notoriamente in numero di m , se m sono le dimensioni fondamentali assunte per la descrizione del fenomeno in esame, e scelte tra L, M, T, Q, Θ ($m = 3$ per la meccanica, 4 per la termica e l'elettrofisica).

Consegue allora che se si riesce ad esprimere tale nuovo vincolo con una equazione algebrica *indipendente* - e che ciò si possa fare in molti casi lo abbiamo visto - si giunge ad una riformulazione del teorema fondamentale dell'analisi dimensionale che sarebbe così espresso dalla formula:

$$n = N - (m + 1),$$

essendo N il numero delle grandezze fisiche descriventi esaurientemente il fenomeno, ed n il numero dei gruppi adimensionali sintetizzanti tale descrizione.

Interessa anche notare che tutti i prodotti adimensionali caratteristici qui trovati, risolti nei simboli $L_{\perp}, L_{\parallel}, M_{\perp}, M_{\parallel}, T, Q, \Theta$ del caso, presentano varianza *limite* γ^0 , come è facile verificare tenendo conto delle varianze limiti ricordate nel paragrafo 1; sono cioè riducibili ad invarianti rispetto al gruppo di Lorentz.

5. Esaminiamo infine due problemi assai interessanti per le applicazioni augurandoci che il particolare risultato ottenuto venga sottoposto a diretto controllo sperimentale.

Moto uniforme dei galleggianti. - Consideriamo il caso in cui le caratteristiche geometriche del corpo in moto nel liquido siano rappresentabili mediante due lunghezze: una l_{\perp} giacente nel piano normale alla velocità w del corpo (direzione di riferimento), l'altra l sul piano parallelo. La resistenza totale F (forza longitudinale) può allora porsi funzione di 6 variabili: $l_{\perp}, l, w, g, \delta, \eta$; gli ultimi simboli avendo il significato incontrato prima.

Operando come dovuto in base ai simboli $L_{\perp} L_{\parallel} M T$, ed assumendo quali variabili di riferimento (per i prodotti caratteristici) le quantità g ed η , si conclude

$$\frac{F}{l_{\perp}^2 \delta w^2} = k \cdot \varphi \left(\frac{l^2 g}{l_{\perp} w^2}, \frac{l \eta}{l_{\perp}^2 \delta w} \right),$$

con due gruppi indipendenti invece di tre, come si ottiene seguendo il solito metodo.

Resistenza in un mezzo viscoso e compressibile. - Ancora un problema in 6 variabili indipendenti: l_{\perp} ed l lunghezze caratteristiche misurate come prima, δ, η ; infine modulo di compressibilità $K = \Delta p / (\Delta V / V)$ (p pressione, V volume, $K \rightarrow L_{\perp}^{-2} L_{\parallel} M T^{-2}$); w direzione di riferimento.

Operando come prima si trova:

$$\frac{F}{l_1^2 \delta w^2} = k \cdot \varphi \left(\frac{l\eta}{l_1^2 \delta w}, \frac{K}{\delta w^2} \right);$$

un risultato contenente ancora due prodotti indipendenti.

Al riguardo di questi due casi è interessante notare che con la comune analisi dimensionale si trova un prodotto indipendente contenente le due lunghezze caratteristiche (l_1/l) detto *fattore di forma*. Nel nostro calcolo questo fattore dunque è contenuto negli altri prodotti adimensionali caratteristici (qui di Reynolds e di Froude). È questo appunto il risultato che chiede conferma dall'esperienza.

Meccanica. — *Influenza del taglio nella dinamica e nella statica delle piastre sottili* ^(*). Nota I di ENRICO VOLTERRA, presentata ^(**) dal Socio A. SIGNORINI.

I. — INTRODUZIONE.

La teoria classica bidimensionale delle piastre elastiche sottili, che conduce alla celebre equazione del moto del Lagrange

$$D\Delta\Delta w_0(x, y; t) + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = p(x, y; t),$$

trascura, come è noto, l'influenza dell'inerzia rotazionale e del taglio. La teoria esatta delle vibrazioni di flessione delle piastre sottili, dovuta a Lord Rayleigh ⁽¹⁾ e al Lamb ⁽²⁾ ed ottenuta applicando le equazioni della teoria matematica dell'elasticità, conduce a risultati che sono in netto disaccordo con quelli ottenuti applicando la teoria elementare espressa dalla precedente equazione del Lagrange nel caso di onde di flessione corte o per alte frequenze di vibrazione.

Nel 1951 il Mindlin ⁽³⁾ ha mostrato come sia possibile ottenere l'accordo tra la teoria elementare classica e la teoria esatta introducendo nell'equazione del moto dei termini correttivi che tengono conto dell'effetto dell'inerzia rotatoria e del taglio.

Analogamente nel caso statico la teoria classica della piastra sottile del Kirchhoff ⁽⁴⁾ trascura l'effetto del taglio e dello sforzo normale e conduce a risultati che sono spesso in contrasto colla realtà. Per esempio l'applicazione della teoria classica al caso di una piastra rettangolare semplicemente appoggiata al contorno e soggetta ad un carico ripartito sulla superficie, conduce al risultato che è necessario immaginare applicate quattro reazioni concentrate ai quattro spigoli della piastra al fine di mantenere l'equilibrio ⁽⁵⁾. Appena invece si tenga conto dell'influenza del taglio nella deformazione della piastra non vi è più bisogno dell'introduzione di tali reazioni concentrate fittizie.

(*) Il presente lavoro è stato eseguito sotto gli auspici della National Science Foundation di Washington, D. C., e viene pubblicato col consenso della National Foundation.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) Lord RAYLEIGH, *On the free Vibrations of an Infinite Plate of Homogeneous Isotropic Elastic Matter* (« Proceedings of the London Mathematical Society », London, vol. 10, 1889, pp. 225-234).

(2) H. LAMB, *On Waves in an Elastic Plate* (« Proceedings of the Royal Society of London », Series A, vol. 93, 1917, pp. 114-128).

(3) R. D. MINDLIN, *Influence of Rotatory Inertia and Shear on Flexural Motions of Isotropic Elastic Plates* (« Journal of Applied Mechanics », March 1951, pp. 31-39).

(4) KIRCHHOFF, *Über das Gleichgewicht und die Bewegung einer elastischen Scheibe* (« Journal für reine und angewandte Mathematik », vol. 40, 1850, pp. 51-88).

(5) S. TIMOSHENKO and S. WOINOWSKY-KRIEGER, *Theory of Plates and Shells* (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York 1959, p. 173).

Il Reissner fin dal 1944 ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾, ⁽⁸⁾ e successivamente l'Hencky ⁽⁹⁾, il Bolle ⁽¹⁰⁾ lo Schäfer ⁽¹¹⁾ ed il Kromm ⁽¹²⁾ hanno presentato delle teorie sulla inflessione delle piastre sottili che tengono conto dell'influenza del taglio. In queste teorie, che chiamerò teorie approssimate (traducendo così l'espressione inglese « Engineering Theories ») per distinguerle dalla teoria esatta, ottenuta applicando le equazioni della teoria matematica dell'elasticità, gli Autori partono in generale da ipotesi sulla distribuzione degli sforzi attraverso lo spessore della piastra per pervenire alle equazioni del moto o alle equazioni di equilibrio. Per esempio il Reissner nella sua teoria approssimata suppone che gli sforzi dovuti alla flessione varino con legge lineare, mentre quelli dovuti al taglio varino con legge parabolica attraverso lo spessore della piastra. Il Reissner tiene conto nello stesso tempo dell'effetto dello sforzo normale. Le equazioni di equilibrio del Reissner soddisfano tre condizioni al contorno della piastra mentre, come è noto, quelle del Kirchhoff ne soddisfano solamente due.

Le equazioni di equilibrio della piastra sottile, ottenute dal Reissner, sono state ricavate in maniera generale nel 1949 dal Green ⁽¹³⁾ partendo dalle equazioni di equilibrio degli sforzi e dalle relazioni tra sforzi e deformazioni.

Nella presente Nota ed in un'altra che immediatamente seguirà presento un metodo, senza dubbio approssimato, ma, nello stesso tempo di carattere generale e sistematico, che permette di unificare diverse teorie approssimate della dinamica e statica della piastra sottile. Mentre le teorie approssimate sopra accennate partono in generale da ipotesi concernenti la distribuzione degli sforzi, nel metodo che ora presento considero invece le componenti dello spostamento elastico. L'applicazione del principio di Hamilton permette di ottenere le equazioni al contorno e le equazioni del moto. Si ritrovano così le stesse equazioni trovate con un procedimento certamente più lungo e complesso dal Mindlin. Nel caso statico tali equazioni si riducono ad equazioni pressoché identiche a quelle ottenute dal Reissner.

(6) E. REISSNER, *On the Theory of Bending of Elastic Plates* (« Journal of Mathematics and Physics », vol. 23, 1944, pp. 184-191).

(7) E. REISSNER, *The Effect of Transverse Shear Deformation on the Bending of Elastic Plates* (« Journal of Applied Mechanics », vol. 12, pp. 68-77, 1945).

(8) E. REISSNER, *On Bending of Elastic Plates* (« Quarterly of Applied Mathematics », vol. 5, 1947, pp. 55-68).

(9) H. HENCKY, *Über die Berücksichtigung der Schubverzerung in ebenen Platten* (« Ingenieur-Archiv », XVI Band, 1947, pp. 72-76).

(10) L. BOLLE, *Contribution au problème linéaire de flexion d'une plaque élastique* (« Bulletin Technique de la Suisse Romande », N. 21 et 22, Octobre 1947, pp. 281-285 et 293-298).

(11) M. SCHÄFER, *Über eine Verfeinerung der Klassischen Theorie dünner schwach gebogener Platten* (« Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik », Band 32, Heft 6, 1952, pp. 161-171).

(12) A. KROMM, *Verallgemeinerte Theorie der Plattenstatik* (« Ingenieur-Archiv », XXI Band, 1953, pp. 266-286); Id., *Über die Randquerkräfte bei gestützten Platten* (« Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik », Band 35, Heft 6, 1955, pp. 231-242).

(13) A. E. GREEN, *On Reissner's Theory of Bending of Elastic Plates* (« Quarterly of Applied Mathematics », vol. 7, N. 2, 1949, pp. 223-228).

Le stesse considerazioni valide per la piastra sottile sono anche valide nella dinamica e nella statica della trave rettilinea inflessa. Come è ben noto, la teoria classica del Bernoulli non tiene conto dell'influenza del taglio e dell'inerzia rotatoria nelle travi inflesse. Per correggere la teoria elementare Lord Rayleigh ha introdotto nell'equazione del moto un termine che tiene conto dell'effetto dell'inerzia rotatoria. In una Memoria oramai classica il Timoshenko ⁽¹⁴⁾ ha mostrato l'importanza del taglio nelle vibrazioni trasversali delle travi rettilinee. Aggiungendo all'effetto dovuto all'inerzia rotatoria l'effetto pure del taglio, il Timoshenko ha ottenuto una buona approssimazione tra i risultati forniti dalla teoria elementare e quelli forniti dalla teoria esatta del Pochhammer nel caso delle travi cilindriche ⁽¹⁵⁾, ⁽¹⁶⁾.

2. - DERIVAZIONE DELLE EQUAZIONI GENERALI DEL MOTO E DELLE CONDIZIONI AL CONTERNO PER LA PIASTRA RETTANGOLARE.

La piastra rettangolare di lati a e b e di spessore costante H è riferita ad un sistema di assi cartesiani $OXYZ$. Il piano XY coincide colla superficie media della piastra mentre l'asse delle Z perpendicolare al piano XY , è diretto positivamente verso il basso (vedi figg. 1 a e 1 b).

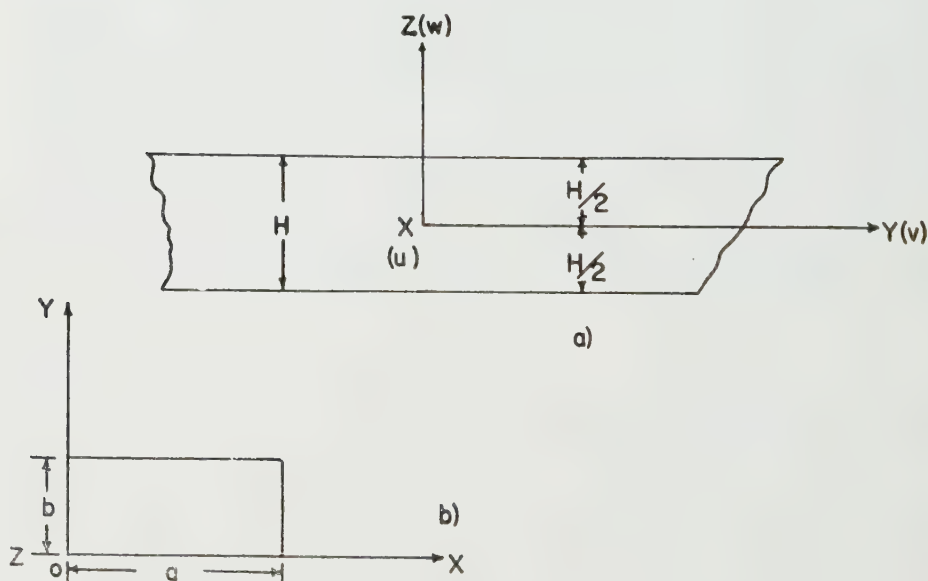


Fig. 1.

(14) S. TIMOSHENKO, *On the Correction for Shear of the Differential Equations for Transverse Vibrations of Prismatic Bars* (« Philosophical Magazine », vol. 41, 6th Series, 1921, pp. 742-746).

(15) L. POCHHAMMER, *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten Kleiner Schwingungen in einem unbergrenztisotropes Kreiszyylinder* (« Zeitschrift für die reine und angewandte Mathematik », Grelle, vol. 81, 1876, p. 324).

(16) R. M. DAVIES, *A Critical Study of the Hopkinson Pressure Bar* (« Philosophical Transactions of the Royal Society of London », Series A, vol. 240, 1948, pp. 375-457).

Indicando con u, v, w le componenti dello spostamento elastico nelle direzioni degli assi X, Y, Z si assuma:

$$(I) \quad \begin{cases} u(x, y, z; t) = z \mu_x(x, y; t) \\ v(x, y, z; t) = z \mu_y(x, y; t) \\ w(x, y, z; t) = v_z(x, y; t) + \frac{z^2}{2} f(x, y; t). \end{cases}$$

Nelle equazioni (I) μ_x, μ_y, v_z e f sono quattro funzioni a priori incognite delle variabili x, y e del tempo t .

Dalle (I) si ottengono per le componenti della deformazione (strain) le seguenti espressioni:

$$(2) \quad \begin{cases} \epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = z \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & ; \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial y} + \frac{\partial \mu_y}{\partial x} \right] \\ \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} = z \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & ; \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \left[\mu_y + \frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{1}{2} z^2 \frac{\partial f}{\partial y} \right] \\ \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = z f & ; \quad \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = \left[\mu_x + \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{1}{2} z^2 \frac{\partial f}{\partial x} \right] \\ e = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} + f \right]. \end{cases}$$

Ne segue per lo sforzo normale σ_z :

$$(3) \quad \sigma_z = \lambda e + 2 G \epsilon_z = \lambda z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} + f \right] + 2 G z f$$

con λ (costante del Lamé) e G (modulo di rigidità) legate al modulo di Young E ed al coefficiente di Poisson ν dalle note relazioni:

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1-\nu)(1+2\nu)} \quad ; \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Le condizioni che lo sforzo normale si annulli fornisce la seguente relazione per la funzione incognita f :

$$(4) \quad f(x, y; t) = -\frac{\nu}{(1-\nu)} \left[\frac{\partial \mu_x(x, y; t)}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y(x, y; t)}{\partial y} \right]$$

e le equazioni (2) diventano, trascurando potenze del secondo ordine in z :

$$(2') \quad \begin{cases} \epsilon_x = z \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \gamma_{xy} = z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial y} + \frac{\partial \mu_y}{\partial x} \right] \\ \epsilon_y = z \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \gamma_{yz} = \mu_y + \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \epsilon_z = -\frac{\nu}{(1-\nu)} z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right] & \gamma_{zx} = \mu_x + \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ e = \frac{1-2\nu}{1-\nu} z \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right]. \end{cases}$$

L'energia potenziale della piastra è data dalla seguente espressione

$$U = \frac{1}{2} \int_V [\sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{zx} \gamma_{zx}] dx dy dz$$

oppure da:

$$(5) \quad U = \int_V \left[\frac{1}{2} \lambda e^2 + G (\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2) + \frac{G}{2} (\gamma_{xy}^2 + k \gamma_{yz}^2 + k \gamma_{zx}^2) \right] dx dy dz.$$

La costante k che appare nell'equazione (5) ha lo stesso significato della costante del taglio (Shear coefficient) introdotta dal Timoshenko nel caso della flessione delle travi prismatiche e tiene conto del fatto che lo sforzo di taglio non è distribuito in maniera uniforme attraverso la sezione della piastra.

L'energia cinetica della piastra è espressa da:

$$(6) \quad T = \frac{\rho}{2} \int_V \left[\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 \right] dx dy dz$$

ove ρ rappresenta la densità del materiale della piastra.

Sostituendo nelle equazioni (5) e (6) rispettivamente le espressioni per le componenti della deformazione date dalle equazioni (2') e le espressioni per le componenti dello spostamento date dalle equazioni (1) e (4) ed eseguendo l'integrazione rispetto alla variabile z si ottengono le seguenti espressioni per l'energia potenziale U e per l'energia cinetica T

$$(7) \quad U = \int_A \left\{ \frac{E}{2(1-\nu^2)} \left[I \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x} \right)^2 + I \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right)^2 \right] + \frac{\nu E}{(1-\nu^2)} I \frac{\partial \mu_x}{\partial x} \frac{\partial \mu_y}{\partial y} + \right. \\ \left. + \frac{E}{4(1+\nu)} \left[I \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial y} \right)^2 + I \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial x} \right)^2 + 2 I \frac{\partial \mu_x}{\partial y} \frac{\partial \mu_y}{\partial x} + kH (\mu_y)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + kH \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} \right)^2 + 2 kH \mu_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + kH (\mu_x)^2 + kH \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 kH \mu_x \frac{\partial v_z}{\partial x} \right] \right\} dx dy.$$

$$(8) \quad T = \frac{\rho}{2} \int_A \left[I \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial t} \right)^2 + I \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial t} \right)^2 + H \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} \right)^2 \right] dx dy.$$

Nelle equazioni (7) e (8) va inteso

$$(9) \quad I = \int_{-H/2}^{H/2} z^2 \cdot I \cdot dz = \frac{H^3}{12},$$

ove H è lo spessore costante della piastra, e A l'area della superficie della piastra. Nel seguito lo spostamento verticale v_z della superficie mediana della piastra verrà indicato colla lettera w_0 .

Il lavoro elementare δL delle forze esterne $p(x, y; t)$ per una variazione virtuale δw_0 è dato da:

$$(10) \quad \delta L = \int_A p(x, y; t) \delta w_0 dx dy.$$

L'applicazione del Principio di Hamilton fornisce le seguenti equazioni del moto:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} & D \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial x^2} + \frac{1+\nu}{2} D \frac{\partial^2 \mu_y}{\partial x \partial y} + \frac{1-\nu}{2} D \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial y^2} - \frac{EHk}{2(1+\nu)} \frac{\partial w_0}{\partial x} - \\ & \quad - \frac{EHk}{2(1+\nu)} \mu_x = \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial t^2} \\ & D \frac{\partial^2 \mu_y}{\partial y^2} + \frac{1+\nu}{2} D \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial x \partial y} + \frac{1-\nu}{2} D \frac{\partial^2 \mu_y}{\partial x^2} - \frac{EHk}{2(1+\nu)} \frac{\partial w_0}{\partial y} - \\ & \quad - \frac{EHk}{2(1+\nu)} \mu_y = \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2 \mu_y}{\partial t^2} \\ & \frac{EHk}{2(1+\nu)} \Delta w_0 + \frac{EHk}{2(1+\nu)} \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right] = \rho H \frac{\partial^2 w_0}{\partial t^2} - p(x, y; t) \end{aligned} \right.$$

e le seguenti condizioni al contorno:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} & x = \begin{cases} 0 \\ -a \end{cases} \quad 0 \leq y \leq b, \quad 0 \leq x \leq a \quad y = \begin{cases} 0 \\ b \end{cases} \\ & D \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \nu \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right] \delta \mu_x = 0 \quad \frac{1-\nu}{2} D \left[\frac{\partial \mu_y}{\partial x} + \frac{\partial \mu_x}{\partial y} \right] \delta \mu_y = 0 \\ & \frac{1-\nu}{2} D \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial y} + \frac{\partial \mu_y}{\partial x} \right] \delta \mu_y = 0 \quad D \left[\frac{\partial \mu_y}{\partial y} + \nu \frac{\partial \mu_x}{\partial x} \right] \delta \mu_x = 0 \\ & \frac{EkH}{2(1+\nu)} \left[\frac{\partial w_0}{\partial x} + \mu_x \right] \delta w_0 = 0 \quad \frac{EkH}{2(1+\nu)} \left[\frac{\partial w_0}{\partial y} + \mu_y \right] \delta w_0 = 0. \end{aligned} \right.$$

Nelle equazioni (11) e (12) $D = \frac{EH^3}{12(1-\nu^2)}$ e $\Delta = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right]$ è l'operatore di Laplace.

Le forze di taglio T_x, T_y ; i momenti flettenti M_x, M_y ; i momenti torcenti M_{xy}, M_{yx} per unità di lunghezza della piastra sono dati dalle seguenti espressioni (vedi fig. 2).

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} T_x &= \int_{-H/2}^{H/2} \tau_{xz} \cdot I \cdot dz = \int_{-H/2}^{H/2} Gk\gamma_{xz} I dz = \frac{EkH}{2(1+\nu)} \left[\frac{\partial w_0}{\partial x} + \mu_x \right] \\ T_y &= \int_{-H/2}^{H/2} \tau_{yz} \cdot I \cdot dz = \int_{-H/2}^{H/2} Gk\gamma_{yz} I dz = \frac{EkH}{2(1+\nu)} \left[\frac{\partial w_0}{\partial y} + \mu_y \right] \end{aligned} \right.$$

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} M_x &= \int_{-H/2}^{H/2} \sigma_x z \cdot I \cdot dz = D \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \nu \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right] \\ M_y &= \int_{-H/2}^{H/2} \sigma_y z \cdot I \cdot dz = D \left[\frac{\partial \mu_y}{\partial y} + \nu \frac{\partial \mu_x}{\partial x} \right] \end{aligned} \right.$$

$$(15) \quad M_{xy} = M_{yx} = \int_{-H/2}^{H/2} \tau_{xy} z \cdot I \cdot dz = \int_{-H/2}^{H/2} G\gamma_{xy} z \cdot I \cdot dz = \frac{1-\nu}{2} D \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial y} + \frac{\partial \mu_y}{\partial x} \right).$$

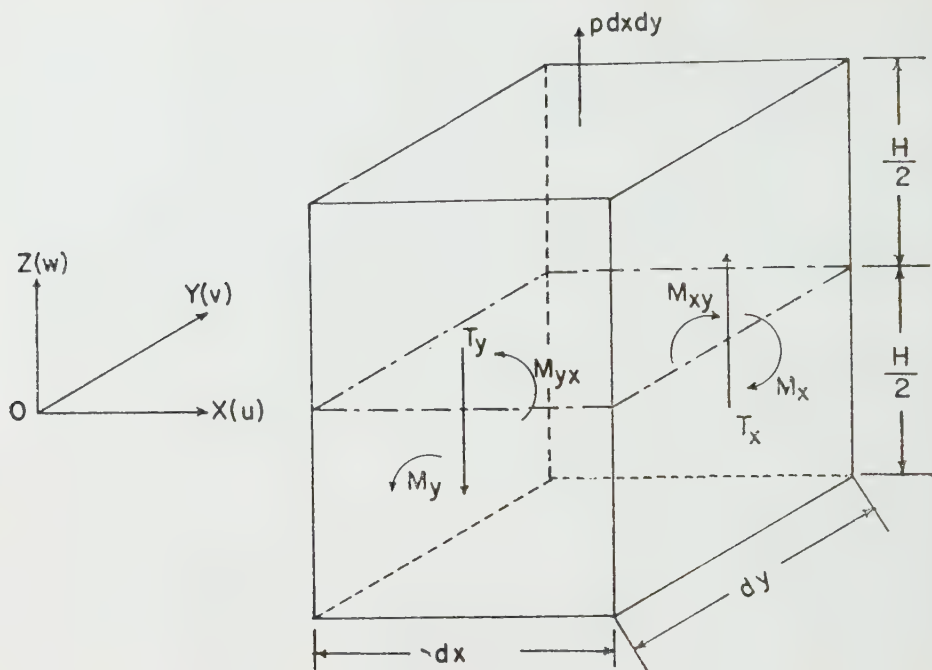


Fig. 2.

Come conseguenza delle equazioni (13), (14) e (15) le equazioni (11) possono anche scriversi:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial M_x}{\partial x} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y} - T_x &= \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2 \mu_x}{\partial t^2} \\ \frac{\partial M_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial M_y}{\partial y} - T_y &= \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2 \mu_y}{\partial t^2} \\ \frac{\partial T_x}{\partial x} + \frac{\partial T_y}{\partial y} + p &= \rho H \frac{\partial^2 w_0}{\partial t^2} \end{aligned} \right.$$

I secondi termini delle equazioni (16) rappresentano i termini dovuti all'inerzia rotatoria.

Le equazioni (16) coincidono colle equazioni ottenute in maniera diversa dal Mindlin [3].

Derivando la prima delle equazioni (11) rispetto alla variabile x , la seconda rispetto alla variabile y e sommando i risultati si ottiene la seguente equazione:

$$(17) \quad \left[D\Delta - \frac{EHk}{2(1+\nu)} - \frac{\rho H^2}{12} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right] = \frac{EHk}{2(1+\nu)} \Delta w_0.$$

Eliminando il termine $\left[\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} \right]$ tra l'equazione (17) e la terza delle equazioni (11) si ottiene l'equazione:

$$(18) \quad \left[\Delta - \frac{2\rho(1+\nu)}{Ek} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \left[D\Delta - \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] w_0(x, y; t) + \\ + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = \left[1 - \frac{H^2}{\sigma_{\infty}(1+\nu)k} \Delta + \frac{\rho H^2(1+\nu)}{\sigma Ek} \right] p(x, y; t).$$

Se nell'equazione (18) si trascurano i termini dovuti al taglio l'equazione si riduce alla seguente:

$$(19) \quad \left[D\Delta - \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \Delta w_0(x, y; t) + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = p(x, y; t).$$

Se nell'equazione (18) si trascurano i termini dovuti all'inerzia rotatoria l'equazione si riduce alla seguente:

$$(20) \quad D \left[\Delta - \frac{2\rho(1+\nu)}{Ek} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \Delta w_0(x, y; t) + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = \\ = \left[1 - \frac{H^2}{\sigma(1-\nu)k} \Delta \right] p(x, y; t).$$

Se nell'equazione (18) si trascurano sia i termini provenienti dal taglio sia i termini provenienti dall'inerzia rotatoria, l'equazione si riduce all'equazione classica della piastra:

$$(21) \quad D\Delta\Delta w_0(x, y; t) + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = p(x, y; t).$$

Se nelle equazioni (1) ci si arresta alla prima approssimazione e si assumono come componenti dello spostamento elastico i soli termini lineari:

$$(22) \quad \begin{cases} u(x, y, z; t) = z \mu_x(x, y; t) \\ v(x, y, z; t) = z \mu_y(x, y; t) \\ w(x, y, z; t) = \nu_z(x, y; t) \end{cases}$$

si perviene alla seguente equazione del moto:

$$(23) \quad \left\{ \left[\Delta - \frac{2\rho(1+\nu)}{E} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \left[\frac{D(1-\nu^2)}{(1-2\nu)} \Delta - \frac{\rho H^3}{12} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] w_0(x, y; t) + \right. \\ \left. + \rho H \frac{\partial^2 w_0(x, y; t)}{\partial t^2} = \left[1 - \frac{H^2}{\sigma(1-2\nu)} \Delta + \frac{\rho H^2(1+\nu)}{\sigma E} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] p(x, y; t). \right.$$

Aerodinamica. — *Corrente supersonica linearizzata in un getto o in un tubo quasi cilindrico.* Nota di MARINO MARINI, presentata (*) dal Socio E. PISTOLESI.

La presente Nota si propone la costruzione di una corrente gassosa supersonica con asse di simmetria scorrente nell'interno di un tubo quasi cilindrico o di un getto uscente con velocità uniforme da un ugello in un ambiente di gas immobile, a mezzo di opportune singolarità distribuite lungo l'asse di simmetria della corrente.

Ci si riferisce ad un sistema di coordinate cilindriche la cui origine è posta nel centro della sezione iniziale della corrente e l'asse x è disposto secondo l'asse di simmetria della corrente, diretto come la velocità asintotica. In assenza di onde d'urto la corrente potrà essere definita mediante un potenziale di velocità φ che, nell'ambito di una trattazione basata sulla linearizzazione del problema, dovrà soddisfare l'equazione linearizzata del potenziale

$$(M^2 - 1) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = 0$$

e, per la supposta simmetria assiale, dovrà soddisfare la condizione di velocità radiale nulla sull'asse, ossia $\frac{\delta \varphi}{\delta r} = 0$, per $r = 0$. L'ulteriore condizione da soddisfare sarà costituita, o dalla condizione di tangenza della corrente alla parete del tubo, o dalla condizione di continuità della pressione al contorno del getto. Si ammetterà, almeno in prima approssimazione, che tale condizione possa essere soddisfatta sulla superficie cilindrica media del tubo o del getto, il cui raggio verrà indicato con a .

Il problema sopra esposto potrebbe essere risolto mediante l'uso di distribuzioni di singolarità (ad esempio, sorgenti) disposte sul mantello cilindrico costituente il contorno del getto o la superficie interna del tubo; si ha però una non trascurabile complessità nei calcoli talché, riservando a tale metodo un eventuale compito di verifica dei risultati trovati, si è pensato alla possibilità di una soluzione basata sull'uso di singolarità disposte lungo l'asse di simmetria della corrente.

Tale distribuzione di singolarità non può essere costituita da normali sorgenti supersoniche, poiché non si realizzerebbe la condizione di velocità radiale nulla sull'asse e si dovrebbero considerare sorgenti con cono di Mach anteriore, il che porterebbe a sentire il loro influsso anche a monte della sezione iniziale della corrente.

Tali difficoltà vengono ad essere superate facendo uso, come suggerito dal prof. Pistolesi, di una singolarità, che chiameremo pseudo-sorgente, definita dalla espressione

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x - \xi)^2}}$$

(*) Nella seduta del 7 giugno 1960.

dove x ed r sono le coordinate del punto indotto, ξ la coordinata della singolarità inducente e $\lambda^2 = M^2 - 1$; la quale espressione è caratterizzata dall'essere reale soltanto esternamente ai coni di Mach uscenti dal punto in cui la singolarità è collocata, talché ogni punto x, r è influenzato soltanto dalle pseudosorgenti esistenti sull'asse tra i punti $x - \lambda r$ e $x + \lambda r$. La distribuzione delle pseudosorgenti avrà inizio dal punto $\xi = \lambda a$, avendo posto l'origine delle coordinate in corrispondenza della sezione iniziale del tubo o del getto.

In base alle considerazioni sopra esposte si potrà porre:

$$(1) \quad \varphi_I = \int_{\lambda a}^{x+\lambda r} \frac{f(\xi) d\xi}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x-\xi)^2}}$$

per punti (x, r) compresi tra il cono di Mach d'imbocco $x = \lambda(a - r)$ ed il suo riflesso dall'asse $x = \lambda(a + r)$;

$$(2) \quad \varphi_{II} = \int_{x-\lambda r}^{x+\lambda r} \frac{f(\xi) d\xi}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x-\xi)^2}}$$

per punti a valle del cono di Mach riflesso $x = \lambda(x + r)$.

Nelle precedenti espressioni la funzione $f(\xi)$ denota la distribuzione di pseudosorgenti sull'asse, la cui intensità sarà definita in base alle condizioni al contorno relative al particolare problema considerato.

È subito visto che $\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0$ per $r = 0$; infatti, integrando per parti la (2) e derivando rispetto ad r si ha $\left[\text{posto } \frac{x-\xi}{\lambda r} = \cos \Theta \right] \frac{\partial \varphi}{\partial r} = \lambda^2 r \int_0^\pi f''(\xi) \sin^2 \Theta d\Theta$.

La (1) può anche scriversi, integrando per parti (per la (2) si hanno risultati analoghi che per brevità non vengono riportati):

$$(3) \quad \varphi_I = \pi f(x + \lambda r) - f(\lambda a) \arccos \frac{x - \lambda a}{\lambda r} - \int_{\lambda a}^{x+\lambda r} f'(\xi) \arccos \frac{x - \xi}{\lambda r} d\xi$$

da cui:

$$(4) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{f(\lambda a)}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x - \lambda a)^2}} + \int_{\lambda a}^{x+\lambda r} \frac{f'(\xi)}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x - \xi)^2}} d\xi$$

$$(5) \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{1}{r} f(\lambda a) \frac{x - \lambda a}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x - \lambda a)^2}} - \frac{1}{r} \int_{\lambda a}^{x+\lambda r} \frac{(x - \xi) f'(\xi)}{\sqrt{\lambda^2 r^2 - (x - \xi)^2}} d\xi.$$

Si nota come debba aversi $f(\lambda a)$ nulla per evitare valori infiniti della u e della v al bordo della sezione iniziale della corrente ($x = 0, r = a$). Si use-

ranno quindi solo distribuzioni $f(\xi)$ per le quali tale condizione risulti soddisfatta.

È interessante ora esaminare quali condizioni debbano essere soddisfatte dalla distribuzione $f(\xi)$ o, meglio, dalla sua derivata, perché si abbiano valori non nulli e finiti della u e della v al bordo della sezione iniziale della corrente.

Calcolando u e v sul contorno cilindrico della corrente, si ha, passando alle variabili adimensionali $x' = x/\lambda a$ e $\xi' = \xi/\lambda a$:

$$(6) \quad u = \int_1^{x'+1} \frac{f'(\xi') d\xi'}{\sqrt{1 - (x' - \xi')^2}} \quad , \quad v = -\lambda \int_1^{x'+1} \frac{f'(\xi') (x' - \xi') d\xi'}{\sqrt{1 - (x' - \xi')^2}}$$

Si effettua ora il cambiamento di variabile $\xi' = 1 + \eta$, col che

$$(7) \quad u = \int_0^{x'} \frac{f'(\eta) d\eta}{\sqrt{(x' - \eta)(2 - x' + \eta)}} \quad , \quad v = -\lambda \int_0^{x'} \frac{f'(\eta) (x' - 1 - \eta) d\eta}{\sqrt{(x' - \eta)(2 - x' + \eta)}}$$

e si passa ancora alla variabile Θ definita dalla relazione $\eta = x' \cos^2 \Theta$, per cui:

$$(8) \quad u = 2 \sqrt{x'} \int_0^{\pi/2} \frac{f'(\Theta) \cos \Theta d\Theta}{\sqrt{2 - x' \sin^2 \Theta}}$$

$$(9) \quad v = -2 \lambda \sqrt{x'} \int_0^{\pi/2} \frac{f'(\Theta) (x' \sin^2 \Theta - 1) \cos \Theta d\Theta}{\sqrt{2 - x' \sin^2 \Theta}} .$$

Passando al limite nelle espressioni (8) e (9) per x' tendente a zero si vede come possano aversi valori finiti e non nulli solo quando sia $f'(\Theta)$ della forma $1/\sqrt{x'} \cos \Theta$, ovvero $f'(\eta)$ della forma $1/\sqrt{\eta}$, per cui è verificato che

$$\lim_{x' \rightarrow 0} u = \sqrt{2} \int_0^{\pi/2} d\Theta = \pi/\sqrt{2} \quad , \quad \lim_{x' \rightarrow 0} v = \lambda \sqrt{2} \int_0^{\pi/2} d\Theta = \lambda \pi/\sqrt{2} .$$

Occorre ora esaminare quali conseguenze derivino dal precedente risultato, ossia dall'ipotesi di valori non nulli di u e v nella sezione iniziale della corrente, sulle caratteristiche della corrente stessa.

A questo scopo, ammessa la distribuzione di pseudosorgenti della forma $1/\sqrt{\eta}$, si ha, posto $r/a = r'$:

$$u = \int_1^{x'+r'} \frac{d\xi'}{\sqrt{\xi' - 1} \sqrt{r'^2 - (x' - \xi')^2}} = \sqrt{\frac{2}{r'}} K(k)$$

$$v = -\lambda \int_1^{x'+r'} \frac{(x' - \xi') d\xi'}{\sqrt{\xi' - 1} \sqrt{r'^2 - (x' - \xi')^2}} = -\lambda \sqrt{2 r'} [K(k) - 2 E(k)]$$

dove $K(k)$ ed $E(k)$ sono gli integrali ellittici completi di prima e seconda specie ed è $k^2 = (x' + r' - 1)/2r'$.

Per $r' = 1$ si ha subito $u = \sqrt{2} K(k)$; $v = -\lambda \sqrt{2} [K(k) - 2E(k)]$ con $k^2 = x'/2$.

Sul cono di Mach d'imbocco $x' = 1 - r'$ si ha, per r' diverso da zero, $k^2 = 0$, per cui

$$u = \left| \frac{2}{r'} \frac{\pi}{2} \right|, \quad v = \lambda \left| 2r' \frac{\pi}{2} \right|$$

e, poiché per r' tendente a zero x' tende ad 1, segue anche che u diviene infinita dell'ordine $1/\sqrt{x' - 1}$ sull'asse della corrente in corrispondenza del vertice del cono di Mach d'imbocco.

Al contorno della corrente $r' = 1$ si ha:

$$u = \sqrt{2} K(1) \simeq \sqrt{2} \ln \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{2-x'}}$$

$$v = -\lambda \sqrt{2} [K(1) - 2E(1)] \simeq -\lambda \sqrt{2} \left(\ln \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{2-x'}} - 2 \right)$$

ossia si ha, per x' tendente a 2 (punto in cui il cono di Mach riflesso $x' = 1 + r'$ interseca il contorno della corrente) un infinito logaritmico sia per la velocità assiale, e quindi per la pressione, sia per la velocità radiale.

Onde togliere la singolarità logaritmica di u al contorno del getto giova prevedere una distribuzione di pseudosorgenti di forma ellittica, limitata tra i punti $\eta = 0$ e $\eta = 2$, avente derivata prima antisimmetrica, data da $1 - \eta/\sqrt{\eta} \sqrt{2 - \eta}$. In tal caso la (8) fornisce il risultato:

$$u = 2 \int_0^{\pi/2} \frac{1 - x' \cos^2 \Theta}{\sqrt{2 - x' \cos^2 \Theta} \sqrt{2 - x' \sin^2 \Theta}} d\Theta = 2 \frac{2 - x'}{4 - x'} K\left(\frac{x'}{4 - x'}\right)$$

che porta al valore finito $\pi/2$ per $x' = 0$ ed al valore zero per $x' = 2$.

Tale comportamento regolare al bordo del getto per la velocità assiale dà però luogo ad una nuova singolarità del tipo $1/\sqrt{3 - \xi'}$ sull'asse del getto per $\xi' = 3$. Si ha inoltre sempre un infinito logaritmico per la velocità radiale al bordo del getto nel punto $x' = 2$. A parte il fatto che quest'ultima singolarità non ha influenza quando si calcola la forma del contorno del getto (risulta anzi nulla, in quel punto, la variazione del raggio del getto rispetto al valore iniziale) giova rilevare che la presenza di queste e analoghe singolarità non è eliminabile perché connessa all'uso della equazione linearizzata del potenziale e all'ipotesi di valori non nulli della velocità addizionale al bordo della sezione iniziale della corrente. Ciò condurrebbe ad infirmare la validità del procedimento, in quanto la presenza di infiniti è in contrasto con le ipotesi che stanno a fondamento della teoria linearizzata, la quale dovrebbe pertanto essere sostituita da teorie più approssimate. Tuttavia è generalmente ammesso, in ricerche di questa natura, di avvalersi della teoria linearizzata

come metodo di prima approssimazione, in considerazione che le singolarità che ne derivano sono in numero ristretto ed hanno una influenza molto limitata sulla descrizione generale del fenomeno. È evidente che la funzione $f(\xi)$ di forma ellittica sopra considerata non può da sola soddisfare le condizioni al contorno del getto e quindi servire per il calcolo delle caratteristiche della corrente o, risultato più importante, per definire il contorno del getto stesso. A tale scopo occorre sovrapporre alla distribuzione ellittica ora esaminata semplici distribuzioni aggiuntive che consentono di soddisfare le condizioni al contorno e di definire quindi la forma del contorno del getto.

Per i tratti successivi al tratto $0 \leq x' \leq 2$, al quale ci si è sopra esplicitamente riferiti, la ricerca può essere condotta con procedimenti analoghi a quelli sopra indicati, e può essere facilitata dalla constatazione che una distribuzione di pseudosorgenti sul tratto $1 \leq \xi' \leq 3$, simmetrica rispetto al punto $\xi' = 2$, dà origine a valori di u e di v al contorno del getto nel tratto $2 \leq x' \leq 4$ rispettivamente antisimmetrici e simmetrici rispetto al punto $x' = 2$ di quelli ottenuti nel tratto $0 \leq x' \leq 2$; ed una distribuzione antisimmetrica rispetto al punto $\xi' = 2$ dà origine a valori di u e di v al contorno del getto nei tratti come sopra indicati rispettivamente simmetrici ed antisimmetrici. I dettagli di tale ricerca saranno esposti in una Nota di prossima pubblicazione.

Per quanto riguarda il caso del tubo quasi cilindrico, si può ottenere una velocità radiale finita al contorno usando una distribuzione di pseudosorgenti avente derivata prima simmetrica della forma $1/\sqrt{\eta} \sqrt{2-\eta}$; in tal caso si hanno ancora le già notate singolarità sull'asse nei punti $\xi' = 1$ e $\xi' = 3$ e si ha ancora un infinito logaritmico per la velocità assiale al contorno del tubo per $x' = 2$. È evidente la stretta analogia tra i due casi considerati.

Geodesia. — *Sulla determinazione del coefficiente di torsione della bilancia di Eötvös. Nuovo procedimento.* Nota di ARMANDO NORINELLI (*), presentata (**) dal SOCIO P. DORE.

1. Il procedimento dato da Eötvös⁽¹⁾ e comunemente adottato per la determinazione del *coefficiente di elasticità di torsione* (detto anche di *contorsione*) τ del filo di sospensione della bilancia da lui ideata (che prevede la collocazione di una sfera di piombo in due posizioni simmetriche sia rispetto al baricentro del peso pendente della bilancia sia rispetto al piano verticale cui appartiene l'asse geometrico dell'ago), può essere sostituito con altro più semplice e più rapido, in cui viene *misurata la variazione della distanza fra i baricentri del peso e della sfera*.

Nella schematizzazione usuale del problema interpretata dalla fig. 1, nella posizione A' B' si originano, a motivo della presenza della sfera di piombo, i momenti:

1° il momento Γ provocato dal campo gravitativo della sfera sul *peso* e sul *contrappeso*:

$$(1) \quad \Gamma = \frac{fmMl}{\Delta'^2} \left[\chi - \left(1 + \frac{4l^2 + h^2}{\Delta'^2} \right)^{-3/2} \right],$$

dove f è la costante di gravitazione universale, m la massa del *peso* e del *contrappeso* (tra i cui baricentri vi è il dislivello h), M la massa della sfera di piombo, l la semilunghezza dell'ago, Δ' la distanza tra i baricentri del *peso* e della *sfera*, e

$$(2) \quad \chi = \left(1 + \frac{\lambda^2}{4\Delta'^2} \right)^{-1/2},$$

è un fattore correttivo dovuto alla forma cilindrica del peso, con λ lunghezza del cilindretto costituente il peso (cfr. pp. 15-16 di ⁽²⁾, dove si può trovare una descrizione particolareggiata della Bilancia di Eötvös);

2° il momento Γ' provocato dalla variazione di mg'_A e mg'_B (componenti secondo il piano orizzontale per O, normali alla direzione dell'ago, delle forze di gravità agenti rispettivamente sul peso e sul contrappeso:

(*) Istituto di Topografia e Geodesia della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Padova.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) R. EÖTVÖS, *Bericht über die geodätischen Arbeiten in Ungarn. Bestimmung der Gradienten der Schwerkraft und ihrer Niveauflächen mit Hilfe der Drehwaage*. Verhandlungen der XV. Konferenz der Internationalen Erdmessung, Band I, 1906, pp. 307-395.

(2) G. BOAGA, *Teoria della bilancia di Torsione*, «L'Universo», Anno XXII-XXIII, dic. 1941, gennaio-febbraio 1942.

cfr. fig. 1 e ⁽³⁾ p. 52) nel passaggio dalla posizione di equilibrio A B in assenza della sfera, alla nuova posizione A' B':

$$(3) \quad \Gamma' = -I K^2 \varepsilon,$$

dove $K^2 = U_{\Delta} \cos 2\alpha + 2 U_{xy} \sin 2\alpha + \frac{mhl}{I} U_{yz} \sin \alpha + \frac{mhl}{I} U_{xz} \cos \alpha$ e $I \sim 2 ml^2$ è il momento d'inerzia del sistema oscillante;

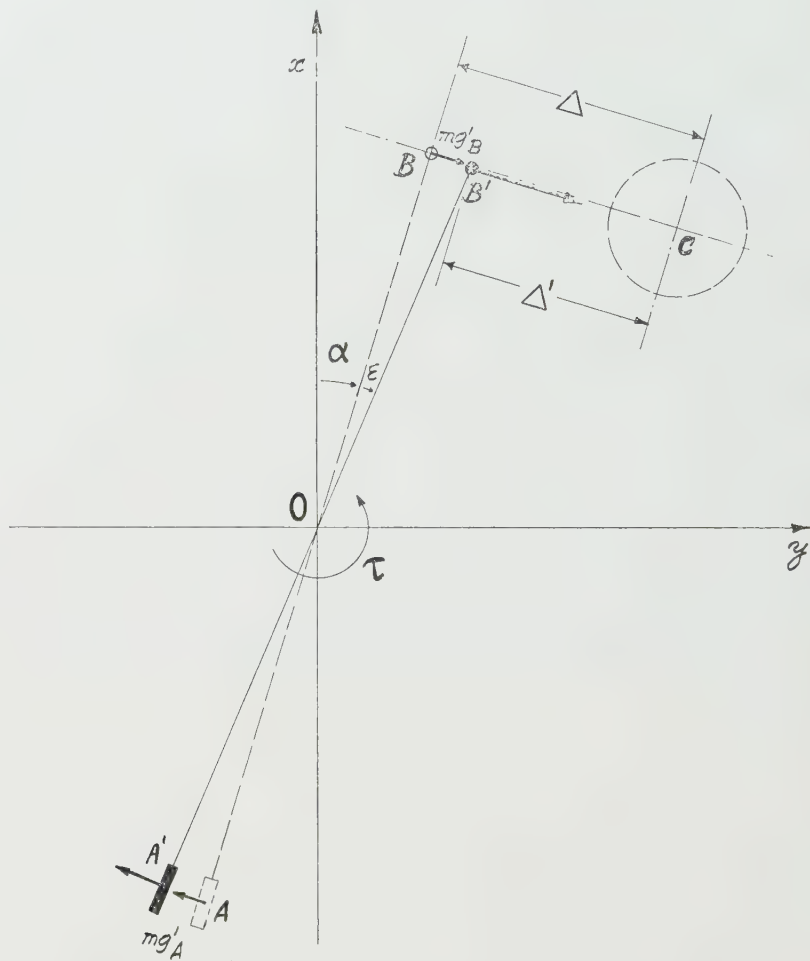


Fig. 1.

Rappresenta in proiezione, sul piano orizzontale per O, le posizioni di equilibrio della bilancia di Eötvös senza la sfera di piombo accanto al peso pendente (direzione A B tratteggiata) e con la sfera accanto (direzione A' B'). L'origine del sistema degli assi di riferimento coincide col punto di mezzo dell'ago.

3° il momento elastico torcente Γ'' :

$$(4) \quad \Gamma'' = \tau \varepsilon,$$

che tende a riportare l'equipaggio nella posizione A B.

(3) G. SILVA e A. NORINELLI, *Teoria della Bilancia di Eötvös e procedimento di calcolo delle grandezze che essa permette di determinare*, « Boll. di Geod. e Sc. Aff. », XVI, N. 1, 1957.

La condizione di equilibrio si realizza dall'annullarsi della somma dei tre momenti Γ , Γ' , $-\Gamma''$; il che porta alla *formula risolutiva*:

$$(5) \quad \tau = \frac{fm Ml}{\epsilon \Delta'^2} \left[\chi - \left(1 + \frac{4l^2 + h^2}{\Delta'^2} \right)^{-2/3} \right] - I K^2 (4).$$

2. Il primo dei tre termini, che si ottengono togliendo le parentesi quadre, è preponderante rispetto agli altri due ed è invero il solo che appare nelle trattazioni specifiche sull'argomento. Viene cioè adottata, per la determinazione di τ , la formula approssimata:

$$(6) \quad \tau = \frac{2 fm MD l \chi}{N \Delta'^2},$$

nella quale $2 D/N$ sostituisce $1/\epsilon$, essendo N la distanza tra i due punti luminosi che compaiono sulla scala della bilancia, corrispondenti alle due posizioni di equilibrio dell'equipaggio rispettivamente in presenza, e non, della sfera di piombo; D è la lunghezza del percorso del raggio luminoso dallo specchio dell'ago alla scala graduata o alla lastra fotografica, espressa nella stessa unità di misura con cui si esprime N .

Fra le grandezze che figurano nella (6), quella di più delicata determinazione è la Δ' ; che è la distanza $B'C$ fra i due baricentri del *peso* della bilancia e della sfera di piombo, per la difficoltà non solo di stabilire la posizione esatta dei baricentri, ma anche di effettuarne la misurazione stessa. Col procedimento classico dell'Eötvös⁽¹⁾ *si evita di determinare il baricentro del peso pendente della bilancia*, collocando la sfera in due posizioni simmetriche rispetto all'asse geometrico del *peso* ed al piano verticale di simmetria dell'ago, nella sua posizione di equilibrio in assenza della sfera: Δ è allora la *semidistanza* tra i due punti in cui è caduto successivamente il baricentro della sfera. È poi $\Delta' = \Delta - l\epsilon$.

L'eguaglianza delle deviazioni del punto luminoso sulla scala (o sulla lastra) dà conferma della simmetria delle posizioni della sfera.

La fig. 2 riporta una registrazione fotografica *continua* del punto luminoso riflesso dallo specchio della bilancia nelle varie posizioni di equilibrio. La linea a sinistra della figura è dovuta alla registrazione del punto di riferimento; i tratti invece della spezzata paralleli alla predetta linea corrispondono, iniziando dall'alto, alle posizioni di equilibrio dell'ago (per ciascuna delle quali la registrazione è stata di circa due ore e mezza) in corrispondenza delle seguenti posizioni della sfera di piombo:

1° lontana dalla bilancia, in modo da essere certi dell'influenza nulla sulla bilancia stessa;

2° accanto al peso pendente alla distanza di cm 11,8;

3° nella posizione simmetrica, come precisato in precedenza;

4° lontana dalla bilancia.

Dalla fig. 2 si rileva l'eguaglianza delle deviazioni N (realizzata prima, com'è ovvio, visualmente sulla scala graduata), la media delle quali risultò, in questa esperienza, 19,10 divisioni di scala ($1 \text{ divisione di scala} = 0,5 \text{ mm}$).

(4) La dimostrazione viene svolta più distesamente in *Determinazione delle costanti strumentali della bilancia di torsione di Eötvös-Schweydar*, « Bollettino di Geodesia e Scienze Affini », in corso di stampa.

La retta congiungente i due punti in cui viene a trovarsi successivamente il baricentro della sfera, deve naturalmente passare per il baricentro del pesetto ed essere normale al piano verticale cui appartiene l'asse geometrico dell'ago dell'equipaggio del quale si sta determinando la costante strumentale τ . Appare chiaro che si deve presumere di poter stabilire con sicurezza la posizione del baricentro della sfera; lo si ritiene coincidente col centro di questa, ammettendo che la distribuzione della materia, di cui essa si compone, sia omogenea o a gusci sferici concentrici omogenei.

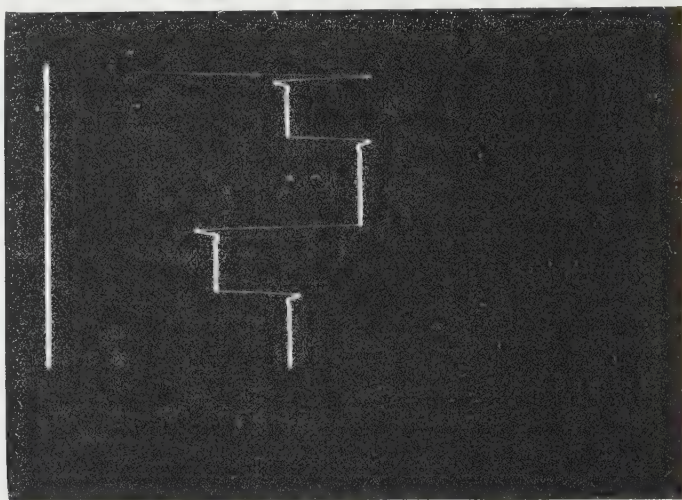


Fig. 2. - Registrazione fotografica delle posizioni di equilibrio della bilancia di Eötvös per la determinazione di τ col metodo classico dell'Eötvös.

3. La valutazione a priori dell'ordine di grandezza della precisione con la quale si può determinare il valore di τ , applicando alla (6) *la legge di propagazione degli errori accidentali*, porta per il quadrato dell'error medio relativo $\mu_\tau \left(= \frac{m_\tau}{\tau} \right)$ di τ alla seguente espressione:

$$(7) \quad \mu_\tau^2 = \mu_m^2 + \mu_M^2 + \mu_l^2 + \mu_D^2 + \left(\frac{\lambda^2 \chi^2}{4 \Delta^2} \right)^2 \mu_\lambda^2 + \mu_N^2 + (1 + \chi^2) \mu_\Delta^2,$$

con palese significato dei simboli. (In questa analisi di ordini di grandezza è praticamente lo stesso considerare Δ al posto di Δ'). Considerando i valori (medi) e rispettivi errori medi determinati durante uno studio dello scrivente ⁽⁴⁾ (e che sono: $M = 12900 \pm 16$ gr ; $m = 30,803 \pm 0,002$ gr; $l = 20,00 \pm 0,02$ cm ; $D = 1479 \pm 0,1$ divis. di scala ; $\lambda = 7,00 \pm 0,01$ cm) si riconosce che i primi cinque termini a secondo membro danno contributo trascurabile rispetto ai due ultimi, se si tiene conto che per questi risulta, a conclusione di esperienze, la deviazione media N e la distanza Δ mediamente dell'ordine di 13, rispettivamente divisioni di scala e centimetri con un errore medio di quasi un decimo delle stesse unità; con questi dati si ricava dalla (7) una precisione relativa nel valore di τ dell'ordine di 10^{-2} .

Tale ordine di grandezza è confermato anche a posteriori, come si può rilevare dai dati raccolti nella *Tabella* alla fine della Nota.

4. In quest'ordine di approssimazione appunto, trova sviluppo un procedimento per la determinazione di τ più semplice di quello classico e per il quale si evita di determinare non solo il baricentro del *peso pendente* della bilancia, come accade nel metodo classico, ma anche il baricentro della sfera di piombo, in quanto che si effettua la misurazione *soltanto della variazione della distanza* fra i predetti baricentri.

Se si assoggetta infatti ad uno spostamento δ il supporto, sul quale sta la sfera, anche il baricentro della sfera si sposterà della identica quantità δ e tale spostamento può essere misurato con molta precisione, riferendosi ad apposito indice saldato sul supporto stesso.

Si supponga inoltre δ *piccola* rispetto a Δ' , per modo che i due termini correttivi χ e χ' , che si debbono considerare applicando la (6) per le due posizioni d'equilibrio della bilancia, rimangano invariati nell'ordine di approssimazione riconosciuto per τ ; cioè, indicando con $\delta\chi$ la variazione di χ , risulti:

$$(8) \quad \frac{|\delta\chi|}{\chi} = \frac{\lambda^2 |\delta|}{4 \Delta'^3 \left(1 + \frac{\lambda^2}{4 \Delta'^2}\right)} < 0,01.$$

Eliminando τ dal sistema delle due equazioni, che si originano applicando la (6) per le due posizioni di equilibrio dell'equipaggio, si ricava per la Δ' , a meno di quantità trascurabili, la seguente espressione:

$$(9) \quad \Delta' = \delta \frac{1}{\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2}};$$

N_1 e N_2 sono le distanze dei due punti luminosi *immagini* sulla scala della bilancia delle due posizioni di equilibrio dell'ago in presenza della sfera (a distanza rispettivamente Δ' e $\Delta' + \delta$) dal punto luminoso corrispondente alla posizione di equilibrio in assenza della sfera di piombo.

Questo modo di procedere è notevolmente più spedito del metodo classico, perché non obbliga a condizioni particolari, quale quella di realizzare deviazioni simmetriche rispetto alla posizione d'equilibrio in assenza della sfera. *Si opera poi subito con lastra fotografica, evitando letture di controllo sulla scala della bilancia.* Registrando in maniera continua e considerando quale linea di riferimento, per la « lettura » della lastra, la linea corrispondente alla posizione di equilibrio della bilancia in assenza della sfera, si ottengono direttamente le distanze N_1 e N_2 .

La fig. 3 riporta la registrazione, per dedurre τ col metodo ora esposto, del punto luminoso riflesso dallo specchio dell'equipaggio II della bilancia presa in esame dallo scrivente.

I vari tratti della spezzata corrispondono alle posizioni di equilibrio dell'equipaggio per le seguenti collocazioni della sfera di piombo:

- 1° lontana dalla bilancia, sì che questa non ne risenta effetto;
- 2° a circa cm. 11 dal *peso pendente*;

3° spostata di $\delta = 1,00$ cm;

4° lontana dalla bilancia.

Le distanze (medie) N_1 e N_2 , espresse in divisioni di scala, sono rispettivamente 20,75 e 17,50.

Per essere certi, almeno a priori, di raggiungere con questo metodo che per brevità, chiameremo *della variazione*, la stessa precisione conseguibile con il metodo classico, occorre che la Δ' , per le considerazioni svolte a proposito della (7), si possa ottenere con una precisione relativa *dell'ordine di* 10^{-2} .

Se si indica con μ_δ , $\mu_{N_1} \sim \mu_{N_2} = \mu_N$ l'errore medio relativo delle misure rispettivamente di δ e di N_i ($i = 1, 2$), dalla (9) si ricava:

$$(10) \quad \mu_\Delta^2 = \mu_\delta^2 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta'}{\delta} \right)^2 \mu_N^2.$$

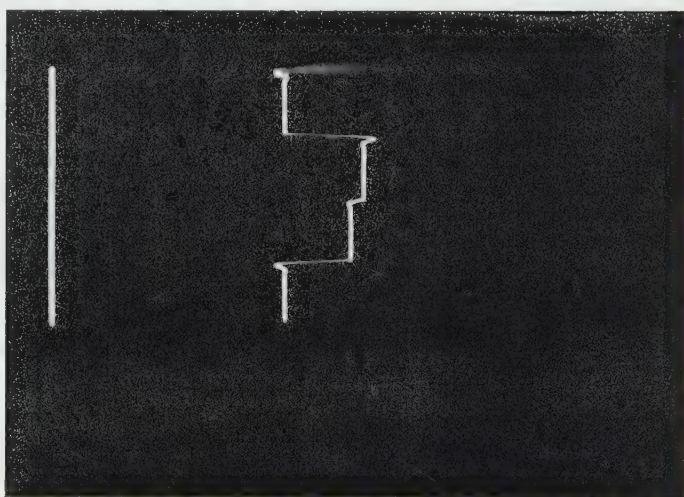


Fig. 3. - Registrazione fotografica delle posizioni di equilibrio della bilancia di Eötvös per la determinazione di τ col metodo della variazione della distanza.

L'approssimazione al mezzo decimo di millimetro nella misura di δ (≥ 1 cm) assicura per il primo termine la precisione relativa richiesta; affinché ciò si verifichi anche nel termine successivo, considerando i valori raccolti nella Tabella, occorre che si possa ottenere N_i ($i = 1, 2$), che è, ovviamente, media di più determinazioni, con un errore medio dell'ordine di un centesimo di divisione di scala: precisione raggiungibile in questa ricerca di laboratorio. (Nel metodo classico non si può pretendere di ottenere l'eguaglianza delle deviazioni N con questa stessa precisione).

Pertanto, dal punto di vista teorico, *il metodo della variazione* fornisce per τ valori altrettanto attendibili quanto quelli forniti dal metodo classico. Questa previsione viene confermata dai risultati sperimentali raccolti nel paragrafo successivo.

5. Nella Tabella che segue vengono riportati i risultati delle esperienze effettuate con la bilancia di Eötvös a due equipaggi, tipo L 40, N. 150

dell'Istituto di Geodesia e Geofisica dell'Università di Padova, nella « Stanza di Gravità » dell'Istituto stesso (temperatura ambiente pressoché costante di 18°C), adottando i due procedimenti descritti.

TABELLA.

Determinazione del coefficiente di elasticità di torsione: osservazioni e risultati relativi alla Bilancia di Eötvös, tipo L 40, N. 150.

AGO	Metodo classico			Metodo della variazione				
	N	Δ	τ	δ	N_1	N_2	Δ'	τ
I	2	3	4	5	6	7	8	9
I	24,26	10,59	0,564	1,00	22,79	19,09	10,81	0,561
	15,77	13,14	0,566	1,45	15,17	12,32	13,22	0,573
	18,51	12,14	0,562	1,50	20,88	16,23	11,16	0,576
	10,97	15,68	0,573	2,00	15,15	11,43	13,22	0,573
media 0,566							media 0,571	
II	23,25	10,75	0,571	1,00	20,75	17,50	11,25	0,570
	19,10	11,80	0,577	1,50	16,52	13,15	12,77	0,565
	15,43	13,32	0,562	1,55	14,35	11,58	13,69	0,565
	13,09	14,31	0,575	2,00	14,47	10,98	13,52	0,574
media 0,571							media 0,569	

Le N (delle colonne 2, 6, 7) sono espresse in divisioni di scala ($1 \text{ divisione} = 0,5 \text{ mm}$), le δ , Δ e Δ' in centimetri. Le Δ del metodo classico sono i risultati di misurazioni dirette, mentre le Δ' del secondo metodo sono state calcolate con la formula (9).

Per il calcolo di τ , è stata adottata la (6) (dopo essersi assicurati della trascurabilità degli altri due termini della (5); la parte costante della formula, se N si esprime in divisioni di scala, vale numericamente per il primo equipaggio 1570,007 e 1567,4624 per il secondo. I valori delle singole costanti strumentali sono raccolti in ⁽⁴⁾.

Al fine di poter confrontare le precisioni che si raggiungono con i due metodi, è stato calcolato l'error quadratico medio m_τ di un singolo valore di τ , separatamente per ciascuno di essi.

L'eguale error medio $m_\tau = \pm 0,006$ conferma la precisione relativa dell'ordine di 10^{-2} per entrambi i metodi. L'accordo dei risultati depone a favore della bontà del nuovo procedimento.

Chimica organica. — *Sintesi di cicloalchen-1-il-etilamine* (*).

Nota di ROBERTO TRAVE e GIUSEPPE BIANCHETTI, presentata (**)
dal Socio L. CAMBI.

L'interesse farmacologico e terapeutico acquisito negli ultimi anni dal 3-metossi-N-metilmorfinano ha condotto, sia sul piano di ricerca, sia nel settore produttivo, a una serie di sintesi che, pur fondate tutte sulla classica ciclizzazione finale secondo Grewe⁽¹⁾, si differenziano dai primi schemi di ottenimento per l'impiego di altri intermedi. Fra questi ultimi ha assunto spiccata importanza la cicloesen-1-il-etilamina (1)



(1)

donde, per vie diverse⁽²⁾, si perviene alla *p*-metossibenzil-N-metil-ottaidroisochinolina da sottoporre appunto alla citata chiusura secondo Grewe.


I metodi suggeriti dalla letteratura per la sintesi della cicloesen-1-il-etilamina si presentano tuttavia dispendiosi o di scarso rendimento. Gli schemi sinora seguiti contemplano infatti:

a) la riduzione del cicloesen-1-il-acetonitrile con Co-Raney e idrogeno, o con LiAlH_4 ; se nel primo caso non è facile né comodo bloccare l'idrogenazione avanti ch'essa investa il legame etilenico, nel secondo caso è necessario l'uso d'un riducente costoso e d'una quantità piuttosto rilevante di etere anidro (la riduzione procede infatti con buoni rendimenti solo in ambiente molto diluito);

b) la riduzione, sempre con LiAlH_4 , della cicloesen-1-il-acetamide: vale quanto detto sopra;

c) la sequenza di reazioni qui sotto schematizzata:



(dove $\text{R} =$ ) , realizzabile solo con rese insoddisfacenti.

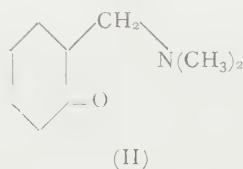
(*) Lavoro eseguito presso il Laboratorio di Chimica Industriale Organica dell'Istituto per la Laurea in Chimica Industriale della Università di Milano.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) R. GREWE, «Naturwiss.», 33, 333 (1946); «Ang. Chemie», 59, 194 (1947).

(2) R. GREWE e coll., «Ann.», 581, 85 (1953); O. SCHNIDER e J. HELLERBACH, «Helv. Chimica Acta», 33, 1437 (1950).

Partendo da tali osservazioni (suggerite da accurate esperienze), abbiamo ritenuto opportuno esaminare nuovi possibili schemi di sintesi della cicloeseniletilamina (I) (e, come sarà illustrato più avanti, del suo omologo inferiore, la ciclopenteniletilamina). Tra i composti che si potevano a priori utilizzare come prodotti di partenza per dette sintesi ci è parso degno di particolare interesse l'*N,N*-dimetilaminometil-cicloesan-2-one (II), noto da tempo⁽³⁾ e facilmente ottenibile con una reazione di Mannich sul cicloesanone:



L'istituzione della catena laterale —C—C—N della cicloeseniletilamina può teoricamente realizzarsi, partendo da (II), ad esempio per reazione con nitrometano, oppure con cianuri.

La preparazione del β -nitroetil-cicloesanone-2 (III) da nitrometano e dalla base (II), descritta da B. Reichert e H. Posemann⁽⁴⁾ con impiego di metilato sodico in qualità di agente condensante e con rese del 70%, era già stata ripresa in questo Istituto con rendimenti assai inferiori⁽⁵⁾; a rese decisamente basse (meno del 30%) sono giunti anche Autori inglesi⁽⁶⁾, mentre, in un lavoro di recentissima pubblicazione, Boekelheide⁽⁷⁾ rinunciava all'impiego del nitrometano e realizzava la sintesi del nitroetilcicloesanone con nitromalonato dietilico e dimetilaminometilcicloesanone. D'altro canto, N. S. Gill e coll.⁽⁸⁾, in uno studio sulla reattività delle basi di Mannich, hanno osservato che la preparazione di γ -nitrochetoni decorre con risultati eccellenti agendo con un forte eccesso di nitroalcano in presenza di NaOH solida, ma che tali risultati sono pessimi nel caso del nitrometano. Nonostante questo quadro poco incoraggiante, abbiamo ripreso la sintesi in oggetto esaminando sistematicamente gli agenti condensanti, e abbiamo constatato che l'uso del Triton B (idrato di benziltrimetilammonio) e l'adozione di semplici accorgimenti consentono di preparare il nitrochetone (III) con rese del 65–70% in prodotto distillato. Si è allora tentata la riduzione selettiva del nitroetilcicloesanone (III) a nitroetilcicloesanolo (IV), mediante boridruro sodico, allo scopo di idrogenare poi il nitrogruppo, e di disidratare

(3) C. MANNICH e R. BRAUN, « Ber. », 534, 1874 (1920).

(4) « Arch. Pharm. », 275, 65 (1937).

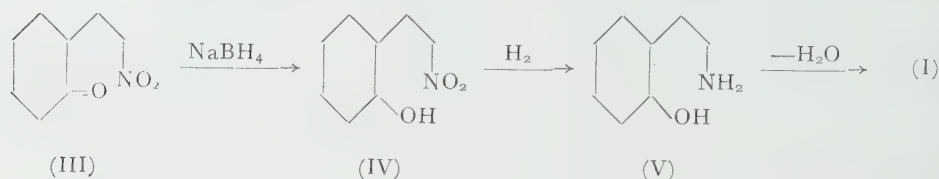
(5) R. FUSCO e G. BIANCHETTI, « Rendiconti Ist. Lombardo di Scienze e Lettere », 88, 683 (1955).

(6) F. E. KING e coll., « J. Chem. Soc. », 1953, 250.

(7) V. BOEKELHEIDE e coll., « J. Am. Chem. Soc. », 81, 3955 (1959).

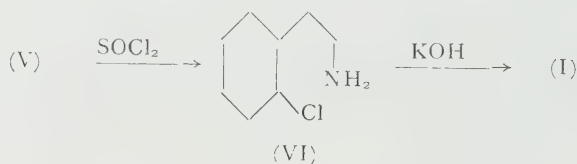
(8) « J. Am. Chem. Soc. », 74, 4923 (1952).

quindi (direttamente o indirettamente) il β -aminoetilcicloesanol-2 (V) a cicloesen-1-il-etilamina (I):



La riduzione di (III) a (IV) decorre con ottime rese, e il β -nitroetilcicloesanol-2 si rivela molto più stabile del corrispondente chetone ⁽⁹⁾ tanto che è preferibile fare reagire direttamente il boridrurio sodico sul prodotto grezzo della reazione fra la base di Mannich e nitrometano, e distillare poi il nitroalcool. La idrogenazione di quest'ultimo in presenza di carbone palladiato, a pressione ambiente, avviene con grande rapidità e conduce con rese pressochè teoriche all'aminoalcool (V).

La disidratazione diretta di questo termine fallisce totalmente con H₂SO₄ di varie concentrazioni e avviene con rese esigue impiegando H₃PO₄. La cicloesen-1-il-etilamina (I) può invece ottenersi con elevati rendimenti trasformando l'aminoalcool (V), con SOCl₂, nell'1-(β -amino)etil-2-clorocicloesano (VI), e trattando quest'ultimo con potassa alcoolica (assai meno efficacemente con piridina o chinolina):



La resa complessiva dei due passaggi (75 %) non subisce diminuzioni ove si trascuri di isolare la clorobase (VI): è anzi opportuno trattare con KOH la base stessa allo stato grezzo, poiché la distillazione di essa, su quantitativi di poco superiori al grammo, non avviene senza decomposizione e formazione di prodotti secondari. Riassumendo, la cicloeseniletilamina (I) può ottenersi dal cicloesanolone, attraverso quattro passaggi (beninteso evitando di isolare il nitrochetone (III) e la clorobase (VI)) con rese oscillanti fra il 39 e il 42 %.

Si osservi che il β -aminoetilcicloesanol-2 (V) era già stato ottenuto nella sua forma trans da M. Mousseron e M. Canet ⁽¹⁰⁾ per riduzione con sodio e alcool del cianmetilcicloesanol-2 (VII). Questo ossinitrile, la cui ridu-

(9) Nel corso di una distillazione di quest'ultimo a 1-2 torr, con bagno d'olio, si è verificata una violenta decomposizione del prodotto in caldaia, senza surriscaldamenti esterni

(10) « Bl. », 1952, 160.

zione testè citata non è di per sé molto redditizia, veniva a sua volta preparato in cinque passaggi dal cicloesanol. Poiché in linea teorica il suddetto cianmetilcicloesanol-2 si prestava a una idrogenazione catalitica le cui rese sarebbero state certamente superiori a quelle ottenute con sodio e alcool, ci è sembrato degno di interesse studiarne la preparazione dal cianmetilcicloesanone-2 (VIII), da ottenersi a sua volta, se possibile, attraverso la base di Mannich (II). Le notizie in proposito non erano molto confortanti: in un lavoro sul comportamento d'una serie di cloridrati delle basi di Mannich all'azione dei cianuri alcalini in ambiente acquoso si osservava infatti⁽¹¹⁾ che la sostituzione dell'aminogruppo col gruppo CN riesce generalmente bene, ma fallisce nel caso di basi cicloalifatiche. Uno degli Autori francesi già citati⁽¹²⁾ accennava brevemente all'ottenimento dalla base di Mannich di cianmetilcicloesanone accanto ad acido cicloesanone-2-acetico, senza specificare condizioni, rendimenti e caratteristiche del prodotto. Più recentemente due chimici tedeschi⁽¹³⁾ hanno aggirato l'ostacolo, preparando la cianidrina del dimetilaminometilcicloesanone (II), e di qui, per distillazione secca, il cianmetilcicloesanone (VIII); infine Boekelheide, nel lavoro già citato⁽⁷⁾, ha preferito ricorrere alla reazione tra cloroacetonitrile e N-(1-cicloeseno)-pirrolidina, applicando un elegante metodo elaborato da Stork⁽¹⁴⁾.

Nonostante queste considerazioni abbiamo tentato di applicare alla base di Mannich in oggetto una reazione già affermata⁽¹⁵⁾ su un composto che può considerarsi molto simile, nel comportamento, a una base di Mannich: l'1,3-dimetil-2-dimetilaminometil-indolo, che reagisce bene con cianuri alcalini allorché si trova sotto forma di metosolfato. Si è perciò preparato, con dimetilsolfato in benzolo, il metosolfato (IX), composto stabile e cristallino, che con cianuri alcalini conduce senza difficoltà al cianmetilcicloesanone (VIII). Tra i vari solventi impiegabili si è dimostrata preferibile la dimetilformamide: si scioglie in essa la base di Mannich (II), si tratta con la quantità teorica di $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ e poi direttamente con cianuro: per riscaldamento a 70-80°C la reazione procede rapidamente con sviluppo di trimetilamina, che si può titolare; il cianmetilcicloesanone si forma con ottime rese (80%) e con una tecnica più semplice di quella di Dornow e Fleischmann⁽¹³⁾. Il metodo è probabilmente suscettibile di impiego più generale.

La riduzione del chetonitrile (VIII) ad aminoetilcicloesanol (V) può effettuarsi con H_2/Pd o meglio, in due stadii, prima con NaBH_4 a ossinitrile (VII), poi con H_2/Ni Raney ad aminoalcool (V) (si evita in tal caso l'isolamento del chetonitrile (VIII) allo stato puro).

(11) E. KNOTT, « J. Chem. Soc. », 1947, 1190.

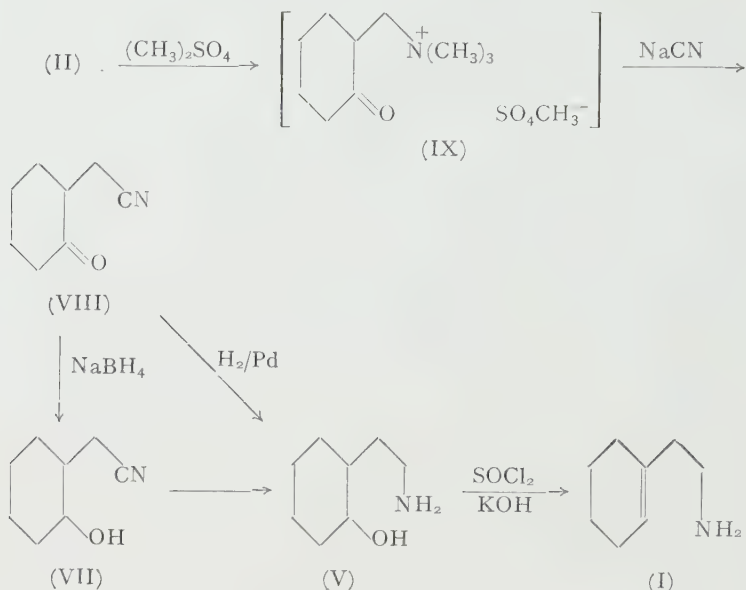
(12) M. MOUSSERON-CANET, « Bl. », 1953, 474.

(13) A. DORNOW ed E. FLEISCHMANN, « Ber. », 88, 1340 (1956).

(14) « J. Am. Chem. Soc. », 76, 2029 (1954).

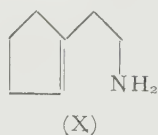
(15) J. THESING e P. BINGER, « Ber. », 90, 1419 (1957).

Schematizziamo i passaggi di questa seconda sintesi:



Questa seconda preparazione della cicloesen-1-il-etilamina comporta quattro passaggi effettivi dal cicloesanone, con una resa complessivamente superiore al 50 %; è preferibile alla prima e per le rese e per la semplicità tecnica.

Come accennato in precedenza, si è ritenuto opportuno tentare analoghe vie di preparazione dell'omologo inferiore, la ciclopenten-1-il-etilamina (X), già ottenuta da altri Autori per riduzione del nitrile con LiAlH_4 ⁽¹⁶⁾:

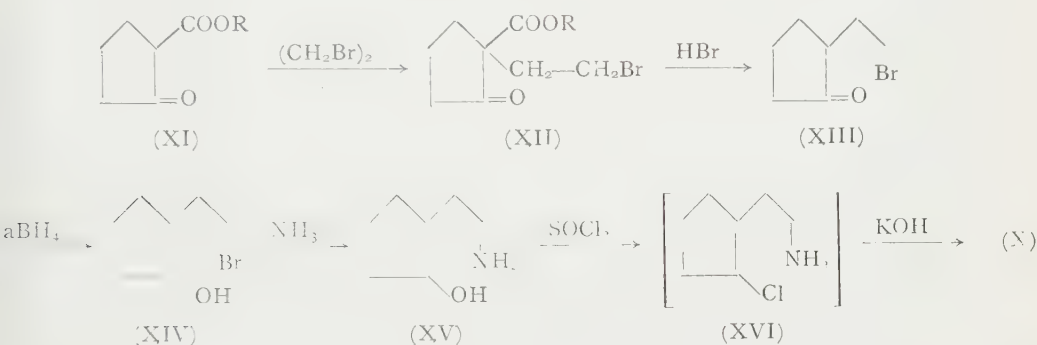


In realtà si è constatato che le sintesi passanti per la base di Mannich ottenuta dal ciclopentanone non danno esito soddisfacente causa l'esiguità dei rendimenti. Altrettanto difficoltosa si rivela la preparazione di (X) via etinilciclopentanolo, riduzione selettiva, bromurazione e reazione con esametilentetramina. Sulla scorta di un recente lavoro⁽¹⁷⁾ che descrive la pre-

(16) M. PROTIVA e coll., «Chem. Listy», 49, 1045 (1955). In questo caso le rese di riduzione sono molto basse, e si ottiene il prodotto soltanto se si opera in soluzione eterea fortemente diluita.

(17) R. MAYER e E. ALDER, «Ber.», 88, 1866 (1955).

parazione del β -bromoetil-ciclopentan-2-one con un metodo pratico, seppur con rese non brillanti, si è infine realizzata la sintesi della ciclopenteniletilamina attraverso i seguenti passaggi:



L'idrolisi e decarbossilazione dell'1-(β -bromo)etil-1-carbetossi-ciclopentan-2-one (XII) a 1-(β -bromo)etil-ciclopentan-2-one (XIII), descritta con una tecnica insoddisfacente, è stata messa a punto con rese superiori al 90% grazie alla distillazione immediata, in corrente di vapore, del bromoacetone via via che si forma. Si è tentata altresì la reazione diretta di (XIII) con NH_3 sotto pressione, allo scopo di preparare la trimetilenpirrolina



ma si sono ottenuti soltanto prodotti resinosi, mentre la stessa ammoniacca reagisce senza difficoltà e con ottime rese con il bromoetilciclopentanol (XIV), preparato dal chetone per riduzione con boridrurò. Si ottiene così l'aminoetilciclopentanol (XV), donde si può giungere alla ciclopenteniletilamina (X) in modo perfettamente analogo a quello tenuto per ottenere la cicloeseniletilamina. Anche in questo caso è preferibile evitare l'isolamento della clorobase (XVI), che viene trattata con potassa alcoolica allo stato grezzo.

PARTE SPERIMENTALE.

1-(β -nitro)etil-cicloesano-2 (III).

155 g (1 mole) di dimetilaminometilcicloesano (II), ottenuto con rese dell'85-90%^(3,12), vengono scaldati a ricadere per 3 ore con 480 g di nitrometano (8 moli) in presenza di 15-20 g di idrato di benzil-trimetilammonio (Triton B), preparato dal corrispondente cloruro con ossido d'argento umido. L'anidrità dell'ambiente non è essenziale ai fini dei rendimenti. Durante la reazione si fa gorgogliare nella miscela una debole corrente d'azoto, che viene poi fatta passare in una Drechsel contenente H_2SO_4 2N; si può seguire in tal modo lo sviluppo di dimetilamina. Dopo il tempo indicato,

lo sviluppo stesso diminuisce sensibilmente, in corrispondenza al 75-80 % della quantità teorica. Si raffredda, si lava con poca acqua, si essicca su Na_2SO_4 e si distilla la maggior parte del nitrometano a circa 80-100 torr, recuperandone il 65 % circa.

Il nitrochetone distilla a 130-132°C a 1,5 torr⁽¹⁸⁾; la resa in prodotto puro è del 65-70 %.

1-(β-nitro)etil-cicloesanol-2 (IV).

Si sciolgono 40 g di nitrochetone (III) in 60 cm³ di metanolo, e si aggiungono, raffreddando e agitando, 15,2 g di KOH sciolti in 50 cm³ di H₂O. Vi si fanno poi gocciolare, sempre sotto agitazione e raffreddamento, 4 g di NaBH₄ sciolti nel minimo d'acqua. La temperatura non supera i 30°C. Dopo due o tre ore di riposo si acidifica cautamente con acido acetico, si allontana il metanolo, si estrae in etere e si distilla. Il nitroetilcicloesanol bolle a 110-111°C a 0,6 torr. Si ottengono 38 g di prodotto, con una resa pari al 94 %.

Analisi:

per $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$	calc. % C = 55,3;	calc. % H = 8,68
	trov. % C = 55,45;	trov. % H = 8,71

La riduzione può essere condotta senza pregiudizio di resa sul residuo grezzo ottenuta nell'operazione precedente, dopo eliminazione del nitrometano.

1-(β-amino)etil-cicloesanol-2 (V).

a) 33 g di nitroetilcicloesanol (IV) vengono sciolti in 150 cm³ di etanolo e addizionati di 1,5 g di carbone al 10 % di palladio. Si idrogena a pressione atmosferica, in navicella a sbattimento. La quantità teorica di idrogeno (12,8 N-litri) viene assorbita in poco più di 2 ore. Dopo filtrazione ed eliminazione del solvente si rettifica il prodotto di riduzione con una colonnina di Vigreux, ottenendosi 24,7 g d'un olio densissimo, che parzialmente solidifica, e che si può cristallizzare da etere etilico. P. eb. 104-106° a 1,5 torr. Resa 88 %.

b) 30 g di ossinitrile (VII) (ved. oltre), sciolti in 300 cm³ di etanolo e addizionati di 8 g di Ni-Raney, vengono idrogenati a 50 atmosfere iniziali; si osserva inizio di assorbimento a 70-80°C. Dopo 3 ore di sbattimento a 90°C l'assorbimento di idrogeno è completa. Si filtra, si elimina il solvente e si distilla nel vuoto. Resa 90 %.

1-(β-amino)etil-2-clorocicloesano (VI).

Si sciolgono 20 g di aminoalcool (V) in 70 cm³ di cloroformio secco e si satura la soluzione con HCl gassoso. Raffreddando con ghiaccio al di sotto di 25°C, e agitando, si fanno poi gocciolare nella miscela 21,6 g di SOCl₂

(18) Circa l'esplosività di questo prodotto si rimanda alla parte generale.

(30 % di eccesso). Terminata l'aggiunta si scalda su b. m. a 50°C per un'ora circa; si versa poi su ghiaccio la miscela che contiene un precipitato cristallino, si elimina lo strato organico, si alcalinizza a freddo e si estrae in etere. Si ottengono 19 g di prodotto grezzo, che in piccole quantità distilla indecomposto alla pompa meccanica (p. eb. 91-93°C a 1,5 torr). La clorobase dà un picrato che fonde a 163-65°C.

Analisi:

per $C_{14}H_{19}ClN_4O_7$	calc. %	C = 42,9;	H = 4,86;	N = 14,34
	trov. %	C = 42,73;	H = 4,83;	N = 14,21

Cicloesen-1-il-etilamina (I).

a) Si sciolgono 18 g di clorobase grezza (VI) in 50 cm³ di etanolo, e si aggiungono 12 g di KOH (70 % di eccesso) sciolti nel minimo d'acqua. Si bolle a ricadere per 3 ore; precipita gradualmente il cloruro potassico. Si filtra alla pompa, si acidifica e si concentra a piccolo volume: si alcalinizza con KOH e si estrae l'olio in etere. Per distillazione si ottengono 11 g di cicloeseniletilamina, i cui derivati corrispondono a quelli indicati in letteratura ⁽²⁾.

b) Piccole quantità di cicloeseniletilamina si ottengono direttamente dall'1-(β-amino)etil-cicloesanolo-2 (V), scaldando 1,5 g di quest'ultimo in 5 cm³ di H₃PO₄ 85 % per 5 ore a 150°C, diluendo con acqua ed estraendo in etere dopo alcalinizzazione: il residuo dell'estrazione eterea dà un picrato a p. f. 171°C (letteratura 172°C) e un ossalato a p. f. 178°C (letteratura 180°C).

Risultati negativi si hanno invece scaldando l'aminoalcool (V) in acido solforico.

Cianmetil-cicloesanone-2 (VIII).

a) 31 g di dimetilaminometilcicloesanone (II) vengono sciolti in 60 cm³ di benzolo secco, nella soluzione si fanno poi gocciolare 25,2 g di dimetilsolfato raffreddando con H₂O (35-45°C). Si separa un olio molto vischioso che cristallizza rapidamente. La massa viene filtrata su Buchner, spremuta e liberata nel vuoto dal solvente. Resa pressoché teorica.

Il metosolfato così ottenuto viene sciolto in 150 cm³ di dimetilformamide, cui si aggiungono 14,7 g di NaCN (30 % di eccesso). Si scalda a 75-80° per circa 2 ore; si può titolare la trimetilamina che si svolge, raccogliendola in acido titolato. Si allontana poi la dimetilformamide nel vuoto, si riprende il residuo con H₂O e si estrae l'olio in etere. Per distillazione (114-16°C a 2 torr) si ottengono 20 g di chetonitrile.

b) Si sciolgono 77,5 g di base di Mannich in 280 cm³ di dimetilformamide e si aggiungono alla soluzione, raffreddando con acqua, 63 g di dimetilsolfato, e poi 35 g di NaCN. Lo svolgimento gassoso, che comincia sui 40°C, è molto intenso a 60-70°C, e si completa nel corso di un'ora. Si ottengono 56 g di cianmetilcicloesanone con resa dell'82 %.

Cianmetil-cicloesanol-2 (VII).

a) 13,7 g di chetonitrile (VIII), sciolti in 150 cm³ di metanolo, vengono idrogenati a 50 atm iniziali e 70-80°C, in presenza di 200 mg di carbone palladiato al 10% di Pd. L'idrogenazione è lenta e incompleta (85%). Per distillazione si ottengono 5 g di cianmetilcicloesanol-2, a p. eb. 106-108°C a 1,5 torr.

b) A una soluzione di 45 g di cianmetilcicloesanone-2 in 100 cm³ di metanolo si aggiunge a piccole porzioni, raffreddando sotto i 25°C, una soluzione di 4 g di NaBH₄ sciolti in 10 cm³ d'acqua. Dopo 2 ore di riposo si acidifica con acido acetico, si concentra e si estrae in etere. Dopo essiccamento su solfato sodico e distillazione del solvente si distilla il residuo alla pompa meccanica; si ottengono 36 g di prodotto. Resa 80% del teorico.

Analisi:

per C ₈ H ₁₃ NO	calc. %	C = 69,2;	H = 9,34;	N = 10,06
	trov. %	C = 70,06;	H = 9,29;	N = 10,11

β-bromoetilciclopentanone-2 (XIII).

48 g di 1-β-bromoetil-1-carbetossi-ciclopentanone-2 (XII), preparato secondo le indicazioni della letteratura⁽¹⁷⁾, vengono fatti lentamente gocciolare in 300 cm³ di HBr al 35%, mantenendo la miscela all'ebollizione in modo che il prodotto distilli a mano a mano che si forma. Si ottengono, dopo rettifica del distillato, 30 g di bromoetilciclopentanone, p. eb. 99-100°C a 4 torr, $n_D^{20} = 1,5000$. Resa 86%.

β-bromoetilciclopentanol-2 (XIV).

54 g del precedente bromochetone, sciolti in 60 cm³ di etanolo, vengono trattati, sotto agitazione e raffreddamento, con 5 g di NaBH₄ sciolti in 15 cm³ di acqua. La temperatura non supera i 20°C. Dopo un'ora di riposo si acidifica con acido acetico, si diluisce con 150 cm³ d'acqua, si estrae in etere, si lava l'estratto con acqua, si asciuga su solfato sodico e si distilla. P. eb. 84°C a 0,5 torr. Si ottengono 50,5 g, con resa pari al 95%. $n_D^{20} = 1,5112$.

Analisi:

per C ₇ H ₁₃ Br()	calc. %	C = 43,48;	H = 6,75
	trov. %	C = 43,66;	H = 6,71

β-aminoetil-ciclopentanol-2 (XV).

50 g di bromidrina (XIV) sono fatti reagire in tubo chiuso con 150 cm³ di ammoniaca al 30% e 150 cm³ di etanolo, per 3-4 ore a 100°C. Dopo raffreddamento si aggiungono alla soluzione 10,4 g di NaOH (1 equivalente) e si evapora a secchezza. Si riprende la massa vischiosa con diossano, si filtrano i sali alla pompa e si lavano con altro diossano. Si distilla una parte del solvente per allontanare l'acqua ancora presente, si rifiltra alla pompa

dai sali nuovamente precipitati, e si lava sul filtro con diossano. Dopo eliminazione del solvente si distilla il prodotto alla pompa meccanica. Si raccolgono, a 104-106°C (1,5 torr), 17 g di aminoalcool (resa 52%).

Analisi:

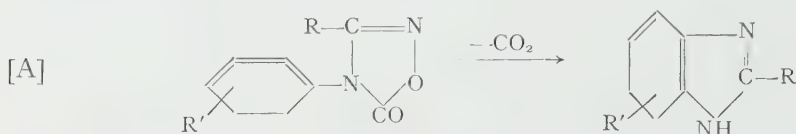
per $C_7H_{15}NO$	calc. % C = 65,00;	H = 11,65
	trov. % C = 64,71;	H = 11,72

Ciclopenten-1-il-etilamina (X).

Si sciolgono in 100 cm³ di cloroformio 20 g di aminoalcool (XV), si satura con HCl secco e vi si fanno poi gocciolare 24 g di SOCl₂ in modo che la temperatura non superi i 30°C. Si scalda poi su b.m. per circa 30' a 50-55°C, indi si raffredda e si versa in ghiaccio. Decantato lo strato cloroformico si lava con etere lo strato acquoso, poi si alcalinizza e si estrae in etere la clorobase. Il residuo grezzo ottenuto per evaporazione dell'etere vien posto a ricadere con una soluzione di 14 g di KOH in 25 cm³ di etanolo. Dopo 4-5 ore di ebollizione si filtra alla pompa il cloruro potassico, si acidifica il filtrato, si concentra a piccolo volume, si alcalinizza e si estrae con etere. Dopo essiccamento della soluzione su K₂CO₃ ed evaporazione del solvente si distilla l'amina: p. eb. 68°C a 14 torr; resa 10 g, pari al 60% sull'aminoalcool (XV). Il p. f. del picrato (145°C) coincide con quello del prodotto ottenuto per altra via ⁽¹⁶⁾.

Chimica organica. — *Decarbossilazione di 1-2-4-osodiazoloni-5. Sintesi di benzimidazoli*^(*). Nota II di TULLIO BACCHETTI e ANDREINA ALEMAGNA, presentata^(**) dal Socio L. CAMBI.

In una Nota preliminare⁽¹⁾ avevamo indicato nello schema A un nuovo metodo di sintesi di derivati benzimidazolici.



Esso deve tra l'altro la sua originalità al fatto che la chiusura del ciclo immidazolico non avviene su un anello benzenico orto-disostituito, come è invece previsto in tutti i metodi di sintesi finora noti⁽²⁾.

Ci eravamo riservati di sondare i limiti di applicabilità del metodo estendendo la reazione ad un maggior numero di termini. In questa Nota riferiamo sui risultati delle nostre esperienze effettuate in tal senso.

Abbiamo esaminato complessivamente il comportamento alla pirolisi di diciotto osodiazoloni, compresi i tre termini (1, 3, 4) descritti nella Nota preliminare⁽¹⁾ e che vengono riportati nella presente tabella.

I primi sette termini erano stati scelti allo scopo di mettere in evidenza una eventuale influenza, sul rendimento finale della reazione, di gruppi sostituenti posti nell'anello aromatico portante la funzione azotata, in « orto », alla quale ha luogo la saldatura del ciclo immidazolico.

All'esame dei risultati ottenuti tale influenza non è peraltro evidente. Le pirolisi N° 5, 6 e 7 indicherebbero una tendenza del nitrogruppo a facilitare la saldatura dell'anello immidazolico in posizione orto o para più che nella meta. In particolare l'esempio N° 6 mostrerebbe una preferenza del gruppo NO₂ per l'orientamento in orto (reazioni di sostituzioni radicaliche o nucleofile) considerato che, delle due possibilità, la formazione del 5-nitro-2-fenilbenzimidazolo stericamente è la meno impedita.

D'altra parte, negli esempi N° 2, 3 e 4 l'effetto « orto » non si nota e lo esempio N° 2 sembra indicare un'azione attivante da parte del metile.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) T. BACCHETTI e A. ALEMAGNA, questi « Rendiconti » [8], 22, 637 (1957).

(2) E. S. SCHIPPER e A. R. DAG, *Heterocyclic Compounds*, ed. da R. C. Elderfield, vol. 5, cap. IV, p. 274 (1957).

In generale si constata che il nitrogruppo consente il raggiungimento di buone rese sia quando si trova nel fenile posto nella posizione 3 dell'anello osodiazolonico, che in 4 (esempi N° 5, 6, 7, 8, 10), mentre un gruppo alcossilico le abbassa notevolmente (esempio N° 9, 10) o addirittura le annulla (N° 13, 14). Le pirolisi N° 11 e 12 hanno confermato la maggiore reattività della posizione α rispetto alla β nella serie della naftalina.

Molto interessante si presentava il trattamento del termine N° 15 che avrebbe consentito la sintesi di piridino-immidazoli; purtroppo in questo caso, come nei due successivi (N° 16 e 17), la decomposizione non ha un andamento lineare e non siamo riusciti a mettere in evidenza la presenza nei prodotti della pirolisi dei composti attesi.

A questo proposito va ricordato, come analogamente è già stato fatto in una Nota sulla pirolisi dei tetrazoli⁽³⁾, che non conosciamo la stabilità termica dei prodotti che trattiamo e tantomeno di quelli in via di formazione, per cui non possiamo dire se le limitazioni riscontrate all'applicabilità del metodo sono dovute alla natura dei composti o non piuttosto alle modalità impiegate nel condurre la pirolisi.

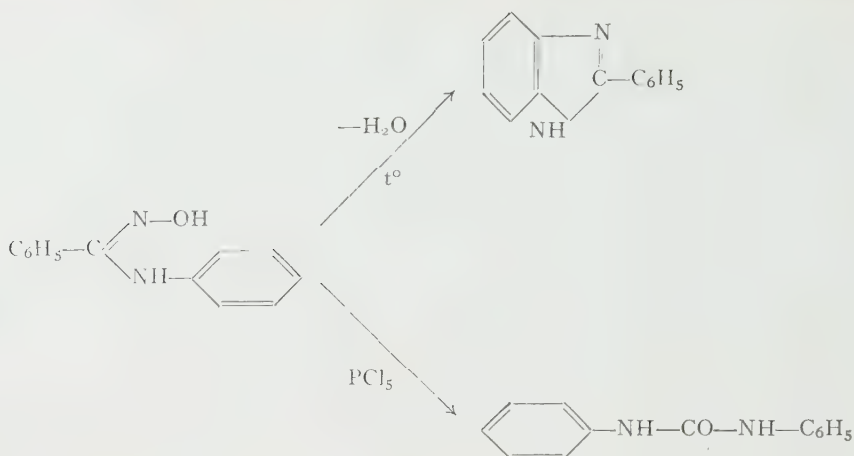
È possibile che con uno studio accurato dei parametri della reazione si possano avere risultati anche in quei casi in cui non siamo riusciti ad ottenerli; tuttavia lo scopo principale del nostro lavoro consisteva nel saggiare l'applicabilità del metodo nella sua semplice forma originale.

Attualmente abbiamo in corso di sperimentazione metodi di decarbossilazione che consentono, o un tempo minore di permanenza dei prodotti alla temperatura della pirolisi, o una temperatura d'esercizio notevolmente più bassa. In questo secondo caso abbiamo già ottenuto risultati incoraggianti.

Per ciò che riguarda il meccanismo secondo il quale ha luogo la reazione, non possiamo trarre sicure indicazioni dall'esame dei risultati finora ottenuti. Dobbiamo infatti considerare che l'unico dato sperimentale in nostro possesso – il rendimento della reazione – è il risultato finale di varie cause non ancora ben note. Oltre alla stabilità termica dei prodotti della reazione, dobbiamo considerare infatti l'influenza dei sostituenti sull'apertura dell'anello osodiazolonico e sul distacco di CO_2 e sulla ciclizzazione. Sulla cinetica del processo di distacco della CO_2 abbiamo attualmente in corso esperienze di cui daremo notizia in una prossima comunicazione.

Come lavoro collaterale, abbiamo sperimentato la possibilità di trasformare le anilidossime, intermedi per la preparazione degli osodiazoloni, in benzinimidazoli. Abbiamo esaminato il comportamento della benzanilidosima. Questa sostanza, sottoposta alla azione del PCl_5 e del P_2O_5 , ha dato, per trasposizione di tipo « Beckmann », la difenilurea; per contro, riscaldando semplicemente il prodotto alla temperatura di fusione, si è riscontrata l'eliminazione di una molecola d'acqua e si è ottenuto, se pure con bassi rendimenti, il 2-fenilbenzinimidazolo:

(3) T. BACCHETTI e A. ALEMAGNA, « Rend. Ist. Lomb. Sc. Lettere » (1960).



PARTE SPERIMENTALE.

Anilidossime. - Questi intermedi sono stati preparati secondo i quattro metodi seguenti:

[A] Dalle tioanilidi e idrossilamina secondo il procedimento di H. Müller ⁽⁴⁾.

[B] Dai nitrilossidi e amine aromatiche secondo G. Speroni e M. Bartoli ⁽⁵⁾.

[C] Dai cloruri idrossammici e ammine aromatiche ⁽⁵⁾.

[D] Da imminocloruri e idrossilammina secondo H. Ley ⁽⁶⁾.

Osodiazoloni. - Si ottengono facilmente e con alte rese ponendo a reagire le anilidossime con un leggero eccesso di clorocarbonato d'etile in un adatto solvente, con o senza accettore di HCl ⁽¹⁾. Talvolta la reazione si arresta alla fase di mono carbetossilderivato dell'anilidossima. In questi casi un prolungato riscaldamento ed eventuale cambiamento di solvente con p. eb. più elevato è sufficiente a produrre la ciclizzazione.

Pirolisi. - Sono state effettuate in tutti i casi nella medesima apparecchiatura e con lo stesso procedimento descritto per altri composti nella Nota preliminare ⁽¹⁾.

3-fenil-4 (o. tolil)-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 2 della tabella)

Da 11,25 g di toluididossima ⁽⁶⁾ sono stati ottenuti 10,7 g di prodotto con una resa dell'86 %. P.f. = 148° da etanolo. All'analisi:

trov. %: N = 11,17

per $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ calc. : N = 11,11.

(4) H. MÜLLER, « Ber. », 19, 1669 (1886).

(5) A. WERNER e T. HERBERGER, « Ber. », 32, 2690 (1899).

(6) H. LEY, « Ber. », 31, 240 (1898).

2-fenil-4-metilbenzimidazolo ⁽⁷⁾. – La decarbossilazione è piuttosto violenta e pertanto va condotta inizialmente con precauzione. Poi si mantiene a 220° e si ottiene, con una resa del 91,5 %, il benzimidazolo già descritto con p.f. = 246° che sublima a 200–210° a 0,06 mm.

3-fenil-4 (o. nitrofenil)-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 5 della tabella)

Per ebollizione prolungata di clorocarbonato d'etile e benzo-o. nitroanilidossima ⁽⁶⁾ in cloroformio, evaporazione del solvente ed ulteriore ebollizione del residuo in etanolo acquoso. Resa 86 %. P.f. = 125° da etanolo. All'analisi:

trov. %: N = 14,89

per $C_{14}H_9N_3O_4$ calc. : N = 14,84

2-fenil-4-nitrobenzimidazolo ⁽⁷⁾. – È stato ottenuto con una resa pari al 78 % del teorico pirolizzando a 255° l'osodiazolone e distillando il residuo della reazione a 0,1 mm e 195°.

3-fenil-4 (m. nitrofenil)-1-2-4-osodiazolone-5.

(N 6 della tabella)

La benzo-m. nitroanilidossima non nota è stata preparata secondo il metodo [D] con resa del 60 %. P.f. = 127° da etanolo. All'analisi:

trov. %: N = 16,36

per $C_{13}H_{11}N_3O_3$ calc. : N = 16,34

l'osodiazolone è stato preparato con una resa dell'80 %. P.f. = 142° da etanolo, in cui però è poco solubile. All'analisi:

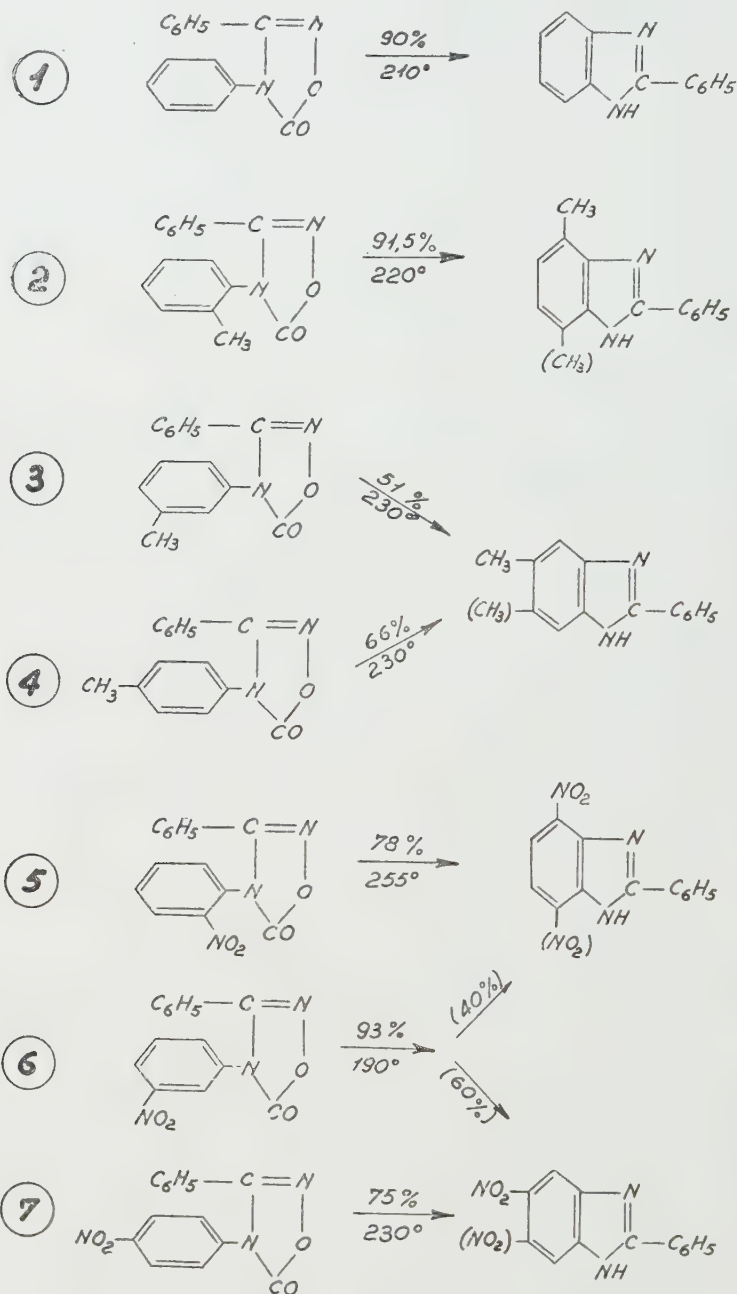
trov. %: N = 14,78

per $C_{14}H_9N_3O_4$ calc. : N = 14,84.

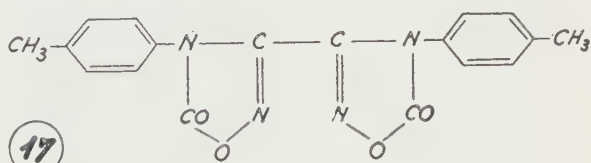
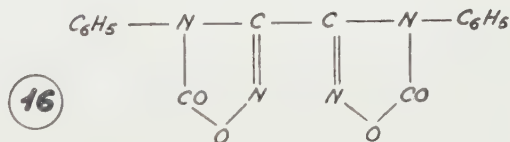
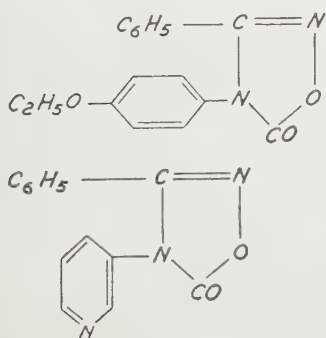
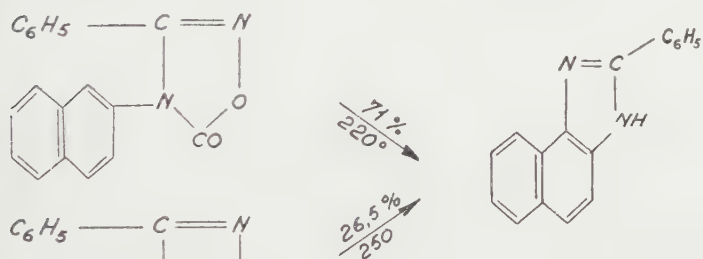
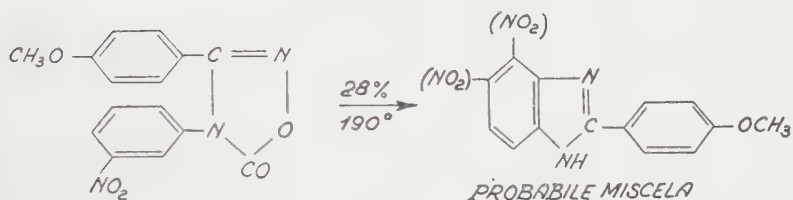
Pirolisi. – Dalla decarbossilazione effettuata a 190° è stato ottenuto un residuo con p. eb._{0,2} = 200°–245°, pari al 93 % del teorico. Da questa miscela dei due benzimidazoli che mostra una composizione centesimale corrispondente a quella calcolata, si possono separare i due isomeri, nonostante i loro punti di ebollizione siano abbastanza vicini, approfittando del fatto che il termine 4-nitrosostituito è giallo mentre il 5-nitrosostituito è bianco. Si riesce così a distillare alla pressione di 0,2 mm e 200–210° il *2-fenil-4-nitrofenilbenzimidazolo* giallo con p.f. = 194° anche in miscela con un campione ottenuto dalla preparazione precedente; ed a 240° circa il *2-fenil-5-nitrobenzimidazolo* bianco con p.f. = 203° anche in miscela con un campione ottenuto dalla preparazione successiva. Dalla separazione si è constatato che il primo benzimidazolo rappresentava il 40 % del distillato grezzo.

(7) F. MONTANARI e R. PASSERINI, « Boll. sci. fac. Chim. Ind. Bologna », 9, 42 (1953).

TABELLA (°).



(°) - LE TEMPERATURE INDICATE SONO QUELLE DEL BAGNO RISCALDANTE.



3-fenil-4 (p. nitrofenil)-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 7 della tabella)

La benzo-*p. nitroanilidossima* ottenuta secondo il procedimento [D] mostra un p.f. = 152° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 16,49
per $C_{13}H_{11}N_3O_3$	calc. :	N = 16,34.

Da questa, l'osodiazolone si ottiene con una resa dell'85 %. P.f. = 125° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 14,91
per $C_{14}H_9N_3O_4$	calc. :	N = 14,84.

Pirolisi. - Dalla pirolisi condotta a 230° si isola il 2-fenil-5-nitrobenzimidazolo distillando a 0,2 mm e 240°. Resa = 75 %. P.f. = 203° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 17,49
per $C_{13}H_9N_3O_2$	calc. :	N = 17,57.

3-p. nitrofenil-4-fenil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 8 della tabella)

La paranitrobenzanilidossima, ottenuta secondo il metodo [D] con una resa del 65 %, mostra un p.f. = 183°⁽⁵⁾. Da questa, l'osodiazolone è stato ottenuto con resa superiore al 90 %. P.f. = 201° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 14,58
per $C_{14}H_9N_3O_4$	calc. :	N = 14,84.

Pirolisi. - Condotta a 220° ha fornito il 2-p. nitrofenilbenzimidazolo che distilla a 0,1 mm e 240°. Resa = 73,5 %. P.f. = 310° da HCl dil. come da letteratura⁽⁸⁾.

3-p. metossifenil-4-fenil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 9 della tabella)

La *p. metossibenzanildossima* è stata preparata secondo il metodo [D]. Resa 45 %. P.f. = 120-121°. All'analisi:

	trov. %:	N = 11,60
per $C_{14}H_{14}N_2O_2$	calc. :	N = 11,56 .

(8) R. WEIDENHAGEN, « Ber. », 69, 2270 (1936).

L'osodiazolone si ottiene con una resa del 90 %. P.f. = 160° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 10,55
per $C_{15}H_{12}N_2O_3$	calc. :	N = 10,44.

Pirolisi. — La decarbossilazione avviene a 190° ma è piuttosto lenta. Al termine si distilla tra 215 e 235° a 0,09 mm ottenendosi una resa del 14 % in prodotto, che cristallizzato da etanolo fonde a 227° come da letteratura ⁽⁹⁾.

3-p. metossifenil-4-m. nitrofenil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 10 della tabella)

L'imminocloruro, dal quale è stata preparata l'amidossima, non è stato isolato allo stato puro. Dal trattamento della m. nitroanilide dell'acido p. anisico ⁽¹⁰⁾ con PCl_5 a fusione per 3h, evaporazione del $POCl_3$ nel vuoto, estrazione del residuo con etere di petrolio a caldo, è stato isolato un prodotto grezzo che fatto reagire con soluzione alcoolica di idrossilammina ha fornito la *p. aniso-m. anilidossima* con p.f. = 135° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 14,44
per $C_{14}H_{13}N_3O_4$	calc. :	N = 14,63.

L'osodiazolone è stato ottenuto al solito modo con una resa del 75 %. P.f. = 173° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 13,24
per $C_{15}H_{11}N_3O_5$	calc. :	N = 13,42.

Pirolisi. — Condotta a 190° ha fornito con una resa del 28 % un prodotto grezzo con p.f. = 228–233° distillato a 0,3 mm e 220–250°.

Il prodotto, che mostra un'analisi centesimale corrispondente a quella calcolata per $C_{14}H_{11}N_3O_3$ è probabilmente una miscela dei due isomeri possibili 2-p. anisil-4 e 5-nitrobenzimidazoli.

Dati i piccoli quantitativi ottenuti e lo scarso interesse preparativo, non abbiamo creduto opportuno separare i due composti.

3-fenil-4-beta-naftil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 11 della tabella)

La *N-betanaftil-benzammidossima* è stata ottenuta dall'imminocloruro ⁽¹¹⁾ con una resa dell'80 %. P.f. = 182° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 10,87
per $C_{17}H_{14}N_2O$	calc. :	N = 10,68.

(9) P. T. CHARLTON, G. K. MALIPHANT, P. OXLEY e D. A. PEAK, « J. Chem. Soc. », 488 (1951).

(10) C. G. RAISON, « J. Chem. Soc. », 3323 (1949).

(11) F. JUST, « Ber. », 19, 983 (1886).

L'osodiazolone è stato ottenuto con una resa del 91 %. P.f. = 181° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 9,71
per $C_{18}H_{12}N_2O_2$	calc. :	N = 9,72.

Pirolisi. - Il residuo ottenuto dalla decarbossilazione è stato distillato a 0,1 mm ed ha fornito, dopo una frazione di testa, il 2-fenil-alfa-beta-naftoimmidazolo già noto ⁽¹²⁾ con una resa del 71 %.

3-fenil-4-alfa-naftil-1-2-4-osodiazolone-5.
(N° 12 della tabella)

La *N-alfa-naftil-benzammidossima* è stata preparata secondo il metodo [B] da benzonitrilossido e alfanaftilammina in etanolo. Resa 90 %. P.f. = 177° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 10,75
per $C_{17}H_{14}N_2O$	calc. :	N = 10,68.

Da questa l'osodiazolone è stato ottenuto con resa dell'89 %. P.f. = 141° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 9,98
per $C_{18}H_{12}N_2O_2$	calc. :	N = 9,72.

Pirolisi. - Condotta a 250° ha fornito un prodotto grezzo che distillato a 0,09 mm ha dato una frazione tra 220° e 240° di aspetto oleoso molto denso. Da questa, estraendo e cristallizzando da etanolo è stato isolato lo stesso naftoimmidazolo dalla preparazione precedente. Resa = 26,5 %.

3-p-nitrofenil-4-p-metossifenil-1-2-4-osodiazolone-5.
(N° 13 della tabella)

Dall'imminocloruro grezzo, preparato analogamente a quanto abbiamo descritto nel caso dell'isomero di cui alla serie N° 10 della tabella, la *N-p-metossifenil-p-nitrobenzammidossima* è stata ottenuta con una resa del 70 %. P.f. = 163° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	N = 14,70
per $C_{14}H_{13}N_3O_4$	calc. :	N = 14,63.

La resa di preparazione dell'osodiazolone è stata dell'88 %. P.f. = 172° da etanolo. All'analisi:

	trov. %:	C = 57,70 ; H = 3,70 ; N = 13,10
per $C_{15}H_{11}H_3O_5$	calc. :	C = 57,51 ; H = 3,54 ; N = 13,42

(12) O. FISCHER, « Ber. », 34, 935 (1901).

Pirolisi. — Condotta a 220° ha fornito un prodotto grezzo dal quale non siamo riusciti ad isolare il benzimidazolo atteso. La reazione sembra peraltro procedere almeno in piccola parte nel senso previsto.

3-fenil-4-p. etossifenil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 14 della tabella)

La *N-p. etossifenil-benzamidossima* è stata ottenuta con la resa del 65 % secondo il metodo [B]. P.f. = 157° da etanolo. All'analisi:

trov. %:	N = 10,92
per $C_{15}H_{16}N_2O_2$	calc. : N = 10,93.

L'osodiazolone con p.f. = 138° da etanolo è stato ottenuto con una resa pari all'88 %. All'analisi:

trov. %:	N = 10,03
per $C_{16}H_{14}N_2O_3$	calc. : N = 9,92.

La pirolisi, condotta a 250°, non ha dato nessun prodotto riconoscibile, ma solo una massa di aspetto vetroso accanto ad un residuo carbonizzato.

3-fenil-4-beta-piridil-1-2-4-osodiazolone-5.

(N° 15 della tabella)

La *N-benzoil-3-amminopiridina* è stata preparata da amminopiridina e cloruro di benzoile in rapporto equimolecolare. P.f. = 116° da CCl_4 . All'analisi:

trov. %:	C = 73,01 ; H = 5,21 ; N = 14,25
per $C_{12}H_{10}N_2O$	calc. : C = 72,71 ; H = 5,09 ; N = 14,13 .

La tiobenzoil-3-amminopiridina, ottenuta dal composto precedente per azione del P_2S_5 in piridina a caldo, quindi diluizione con acqua, estrazione con NaOH e neutralizzazione della fase alcalina, non è stata isolata allo stato puro. Il prodotto grezzo ha peraltro fornito per azione dell'idrossilammina la *N-beta-piridil-benzamidossima*. P.f. = 188° da metanolo acquoso. All'analisi:

trov. %:	C = 67,34 ; H = 5,47 ; N = 19,64
per $C_{12}H_{11}N_3O$	calc. : C = 67,59 ; H = 5,20 ; N = 19,71.

L'osodiazolone è stato ottenuto dall'ammidossima in soluzione cloriformica per azione di $COCl_2$ sciolto in toluolo e in presenza di piridina. Filtrato il cloridrato di piridina, il residuo dall'evaporazione dei solventi è stato

lavato con acqua, quindi cristallizzato da etanolo. Resa = 50 %. P.f. = 168°. All'analisi:

	trov. % :	C = 65,61 ; H = 3,88 ; N = 17,41
per $C_{13}H_9N_3O_2$	calc. :	C = 65,25 ; H = 3,79 ; N = 17,57.

La pirolisi, condotta a circa 180°, non ha fornito l'atteso piridoimimidazolo ma prodotti di demolizione più spinta.

3-bis (4-fenil-1-2-4-osodiazolone-5).

(N° 16 della tabella)

L'anilidossima⁽¹³⁾ disciolta in diossano è stata trattata con clorocarbonato d'etile a ricadere per 12 h. Precipitano due solidi, uno dei quali è solubile in acqua. Si lava quindi con acqua ed il solido insolubile viene cristallizzato da diossano. P.f. = 265°. All'analisi:

	trov. % :	C = 59,64 ; H = 3,13 ; N = 17,18
per $C_{16}H_{10}N_4O_4$	calc. :	C = 59,63 ; H = 3,13 ; N = 17,39.

3-bis (4-p. metilfenil-1-2-4-osodiazolone-5).

(N° 17 della tabella)

La ossal-bis-p. toluididossima è stata preparata secondo il procedimento [C]. Resa 71 %. P.f. 201°. All'analisi:

	trov. % :	N = 18,52
per $C_{16}H_{18}N_4O_2$	calc. :	N = 18,78.

Da questa, in soluzione di diossano, è stato ottenuto il bis-osodiazolone con una resa del 68 %. P.f. = 261° da diossano. All'analisi:

	trov. % :	C = 61,98 ; H = 4,18 ; N = 15,74
per $C_{18}H_{14}N_4O_4$	calc. % :	C = 61,71 ; H = 4,03 ; N = 16.

REAZIONE TRA BENZANILIDOSSIMA E PCl_5 .

2 g di benzanilidossima in 10 cm³ di etere vengono trattati con 1,5 g di PCl_5 a temperatura ambiente per una notte. Si tratta la soluzione cautamente con acqua, si evapora l'etere e la sospensione acquosa si filtra. Il prodotto grezzo viene cristallizzato da etanolo. Peso g. 1,5, p.f. = 235° anche in miscela con difenilurea autentica.

(13) STEINKOPF e JÜRGENS, « J. pr. » [2], 83, 468.

PIROLISI DELLA BENZANILIDOSSIMA.

4 g di benzanilidossima vengono scaldati a 165°, inizio della reazione, quindi gradualmente fino a 200°. Quando la perdita in peso calcolata è stata raggiunta, si distilla il residuo. Si ottengono così g 0,875 di liquido con p. eb.₂₀ = 85°, riconosciuto come benzonitrile dopo saponificazione ad acido benzoico. Quindi g 0,66 di un solido che sublima a 260° e che dopo cristallizzazione da nitrobenzolo mostra un p.f. = 290° anche in miscela con 2-fenil-benzimidazolo. Il benzimidazolo è stato separato meccanicamente da una massa colorata di aspetto oleoso molto denso non ulteriormente analizzata. Residua molta sostanza carbonizzata.

Chimica. — *Su una possibile approssimazione elettrostatica alla struttura del ferrocene e dei suoi analoghi.*^(*) Nota di CLAUDIO FURLANI, presentata^(**) dal Socio V. CAGLIOTI.

La struttura dei complessi dicitlopentadienilici dei metalli del primo periodo di transizione, con struttura a sandwich, cioè del ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ e dei suoi analoghi, è stata oggetto di numerosi lavori teorici [1, 2, 3, 4], che ci consentono oggi di avere un quadro abbastanza esauriente della configurazione elettronica di tali molecole, ma che nonostante alcune differenze di minor portata tra le singole trattazioni dei vari Autori, si basano tutte sull'ipotesi che il legame coordinativo tra l'atomo metallico centrale e gli anelli ciclopentadienilici sia essenzialmente covalente; secondo la più soddisfacente di tali interpretazioni, si ammette l'esistenza di legami di penetrazione nei quali i sei doppietti elettronici del sistema aromatico dei due gruppi C_5H_5 , oltre a partecipare ai legami π negli anelli, sono impegnati anche in legami dativi verso il metallo, di cui occupano due orbitali $3d$, il $4s$ e i tre $4p$, dando così origine a sei legami orientati nelle direzioni dei vertici di un antiprisma trigonale, in un modo che non si discosta molto da una simmetria ottaedrica [2]. In queste trattazioni teoriche non viene quindi tenuto conto esplicitamente della possibilità di legami coordinativi di natura elettrostatica; l'ipotesi di un legame ionico tra Fe e C_5H_5 nel ferrocene era stata avanzata da Kealy e Pauson [5] al tempo dei primi studi sul ferrocene, ma non sembra aver avuto un seguito ed è stata in seguito soppiantata dall'ipotesi, rivelatasi indubbiamente più fruttuosa, di un legame di coordinazione essenzialmente covalente. Tuttavia la notevole differenza di elettronegatività tra metallo e carbonio nel ferrocene e nei suoi analoghi fa pensare che in realtà in tali composti il legame coordinativo debba avere una percentuale abbastanza elevata di carattere ionico, e del resto $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, che è isomorfo coi complessi dicitlopentadienilici del primo periodo di transizione, è un composto certamente ionico. Può avere quindi un certo interesse l'esaminare se e fino a qual punto un'ipotesi di legame elettrostatico può contribuire all'interpretazione della struttura elettronica e delle proprietà ad essa collegate del ferrocene e dei suoi analoghi; anche ammettendo infatti che la situazione reale di legame in tali molecole sia più vicina all'estremo covalente che all'estremo ionico, è nondimeno utile conoscere le previsioni che si possono fare partendo dalla considerazione di quest'ultima ipotesi, e noi ci siamo appunto occupati di tentare una trattazione teorica in tal senso del sistema di livelli di energia elettronica degli atomi metallici cen-

(*) Lavoro eseguito nell'istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma, aprile 1960.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

trali nei complessi dicitlopentadienilici di elementi di transizione, e di confrontare le previsioni così ottenibili con le proprietà sperimentalmente osservate, ed in special modo con il comportamento magnetico. Sebbene non ci attendessimo piena corrispondenza tra tutte le proprietà calcolate e osservate, ritenevamo tuttavia che le possibilità di trovare un accordo tra di esse fossero maggiori per le configurazioni contenenti pochi elettroni $3d$ (d^1, d^2, d^3), e le aspettative in tal senso non sono andate deluse; abbiamo anzi visto che la teoria elettrostatica dei complessi è applicabile a questi composti in misura più vasta e con risultati più soddisfacenti di quanto potrebbe sembrare a prima vista.

Anzitutto, un ostacolo che si presenta a chi voglia interpretare la struttura del ferrocene secondo un modello elettrostatico $(C_5H_5)_2^{2-}Fe^{2+}$ è la difficoltà di render conto di un campo dei leganti sufficientemente forte da provocare un comportamento magneticamente anormale, considerando come elementi generatori della perturbazione elettrostatica solo le due cariche negative -1 e dei due gruppi $C_5H_5^-$; tale difficoltà si può però superare se si considera che le distribuzioni di carica dei sei elettroni π di ogni anello, oltre ad avere una carica risultante -1 , hanno anche un momento di quadrupolo abbastanza elevato, e se si tiene conto quindi anche di questi momenti di quadrupolo nella descrizione della perturbazione elettrostatica generata dai gruppi leganti (ved. appendice).

Quanto ai risultati dei calcoli così condotti, essi sono riportati interamente, per i singoli casi trattati, più avanti. Possiamo qui riassumerli osservando che per le configurazioni d^1, d^2 e d^3 il comportamento magnetico previsto coincide con quello osservato sperimentalmente; particolarmente soddisfacente è il risultato ottenuto per d^2 , dove i calcoli teorici riescono a giustificare la esistenza di uno stato fondamentale diamagnetico in $TiCp_2$ ($Cp = C_5H_5$), ma paramagnetico in $(VCp)_2$. Per la configurazione d^4 non abbiamo condotto un calcolo completo, ma già in prima approssimazione appare confermato che per lo stato fondamentale di $CrCp_2$ sono da attendersi due elettroni disaccoppiati, in accordo con quanto noto sperimentalmente. Anche per la configurazione d^8 di Ni^{++} in $NiCp_2$ si prevede, in accordo con l'esperienza, uno stato fondamentale di tripletto, ma forse questo risultato è meno significativo degli altri, dato che una teoria elettrostatica, anche se migliorata con l'inclusione dell'effetto dei momenti di quadrupolo degli elettroni π dei leganti, tenderà sempre a far prevedere un comportamento magneticamente normale per gli stati fondamentali dei vari complessi metallo-ciclo-pentadienilici, (salvo le eccezioni già menzionate), e comunque per il complesso del Ni, che ha uno strato d quasi completo, e nel quale probabilmente comincia ad avere importanza la esistenza di legami covalenti doppi tra Ni e C, appare meno plausibile la possibilità di una interpretazione soddisfacente in base ad una ipotesi puramente elettrostatica. Invece nell'interpretazione della configurazione d^6 del ferro nel ferrocene la teoria elettrostatica si rivela chiaramente insufficiente, in quanto, anche con una scelta dei parametri del calcolo tale da consentire la previsione di un campo dei leganti particolarmente

forte, il più basso dei livelli energetici calcolati ha sempre la massima molteplicità di spin, cioè 5, mentre sperimentalmente, com'è ben noto, risulta che nel ferrocene tutti gli elettroni sono appaiati. Possiamo perciò concludere che i calcoli svolti secondo la teoria del campo dei leganti confermano esplicitamente l'insufficienza di un modello elettrostatico nell'interpretazione della struttura del ferrocene e dei suoi analoghi a legame tipicamente di compenetrazione; invece per i complessi dicitopentadienilici dei metalli di transizione con uno strato d largamente incompleto il modello elettrostatico può ancora portare ad un accordo soddisfacente tra previsioni teoriche e dati dell'esperienza.

Ed ecco in maggiore dettaglio i risultati dei calcoli svolti per alcune configurazioni d^n .

Configurazione $3d^1$. - I calcoli svolti per questa configurazione hanno importanza non tanto per l'interpretazione della struttura elettronica di

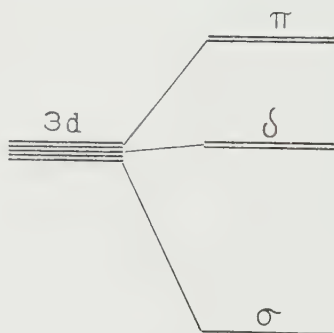


Fig. 1.

$[\text{TiCp}_2]^+$, nel quale si prevede in ogni caso la presenza di un elettrone disaccoppiato, ed il cui spettro di assorbimento non è abbastanza ben noto sperimentalmente per poter fare un confronto con le previsioni teoriche, quanto per ottenere il quadro di livelli energetici corrispondenti alle autofunzioni $3d$ monoelettroniche, che costituisce il punto di partenza per il calcolo delle energie delle configurazioni $3d^n$ nello schema del campo forte. Operando secondo il metodo descritto in appendice (gruppo di simmetria $D_{\infty h}$; campo dei leganti generato da due cariche -1 e più dodici quadrupoli corrispondenti ai 12 elettroni π dei due gruppi C_5H_5^-), il set dei cinque orbitali $3d$ si scinde, come appare dalla fig. 1, in tre sottolivelli, corrispondenti alle rappresentazioni, σ_g , π_g , e δ_g del gruppo $D_{\infty h}$, e caratterizzati dai numeri quantici $(\sigma, \pi, \delta) = |M_L|$ (notiamo che tutti gli stati derivanti da configurazioni d^n hanno carattere g , e quindi d'ora in poi ometteremo per brevità tale simbolo). Scegliendo per f il valore teorico 1,33, le due transizioni spettroscopiche previste nel visibile — UV dovrebbero cadere nelle zone attorno a 21000 cm^{-1} ed a 32000 cm^{-1} rispettivamente.

Configurazione $3d^2$. - Per la scelta dei valori numerici dei parametri da inserire nel calcolo dei livelli energetici di Ti^{2+} in TiCp_2 , vedi appendice.

Il sistema di termini di tripletto comprende sei livelli, dei quali il più basso è ${}^3E_{2g}$ (autofunzioni $(\sigma^+ \delta_{\mp}^+)$), mentre il più basso singoletto proviene dalla configurazione $(\sigma^+ \sigma^-)$ ed è fortemente stabilizzato dall'energia di interazione col campo dei leganti, tanto da risultare, sebbene di poco, inferiore nella scala delle energie al più basso dei tripletti, purché nel calcolo si tenga conto di tutte le interazioni di configurazione. La Tabella I riporta le energie di alcuni dei livelli calcolati, tra cui figurano tutti i più bassi.

TABELLA I.

$\Gamma(D_{\infty h})$	Autofunzioni	Elementi di matrice diagonali (u. at. en.)	Valore finale dell'energia (dopo i. c.)
${}^3A_{2g}$	$(\delta_+^+ \delta_-^+)$	$+0,0012 + 4F_2 - 69F_4 = -0,0040$	$-0,0121$
${}^3A_{2g}$	$(\pi_+^+ \pi_-^+)$	$+0,0640 - 5F_2 - 24F_4 = +0,0308$	$+0,0389$
${}^3E_{1g}$	$(\sigma^+ \pi_{\mp}^+)$	$-0,0333 + F_2 - 54F_4 = -0,0478$	$-0,0560$
${}^3E_{1g}$	$(\pi_{\mp}^+ \delta_{\pm}^+)$	$+0,0326 - 2F_2 - 39F_4 = +0,0082$	$+0,0164$
${}^3E_{2g}$	$(\sigma_+^+ \delta_{\mp}^+)$	$-0,0647 - 8F_2 - 9F_4 = +0,1073$	$-0,1073$
${}^3E_{3g}$	$(\pi_{\mp}^+ \delta_{\mp}^+)$	$+0,0326 - 8F_2 - 9F_4 = -0,0100$	$-0,0100$
${}^1A_{1g}(D, G)$	$(\sigma^+ \sigma^-)$	$-0,1306 + 4F_2 + 36F_4 = -0,0980$	$-0,1241$
${}^1A_{1g}(D, G)$	$\left \frac{1}{2} [(\delta_+^+ \delta_-^-) - (\delta_-^+ \delta_+^-)] \right $	$= 0,0012 + 4F_2 + 71F_4 = +0,0464$	$\dots\dots\dots$
${}^1A_{1g}(S)$	$\left \frac{1}{2} [(\pi_+^+ \pi_-^-) - (\pi_-^+ \pi_+^-)] \right $	$= 0,0640 + 7F_2 + 56F_4 = +0,1186$	$\dots\dots\dots$

Risulta da ciò chiaramente che per Ti^{2+} in $TiCp_2$ si prevede un termine fondamentale magneticamente anormale, in ottimo accordo col dato sperimentale di Fischer e Wilkinson [6]. Passando invece allo ione V^{3+} in $[VCp_2]^+$, la situazione si presenta invertita; essendo l'effetto del campo dei leganti prevedibilmente più piccolo in V^{3+} che in Ti^{2+} dato il maggior valore di f ($fV^{3+}/fTi^{2+} \sim 1,25$ dagli spettri di emissione degli ioni gassosi), ed essendo invece in V^{3+} più cospicuo l'effetto della repulsione elettrostatica tra gli elettroni d , la depressione subita dal più basso termine di singoletto è minore, e risulta insufficiente a portarlo più in basso dello stato fondamentale di tripletto; calcoli approssimati, eseguiti con $f = 2,25$, indicano che ${}^1A_{1g}$ dovrebbe essere circa 0,01 u. at. en. più alto di ${}^3E_{2g}$ in $[VCp_2]^+$, mentre è più basso di circa 0,017 u. at. en. in $TiCp_2$.

Configurazione $3d^3$. - Il più basso termine di quadrupletto è $(\sigma^+ \delta_+^+ \delta_-^+)$ con energia $\Delta E(\sigma) + 2 \Delta E(\delta) - 12 F_2 - 87 F_4$, mentre il più basso doppietto è $(\sigma^+ \sigma^- \delta_{\mp}^{\mp})$, con energia $2 \Delta E(\sigma) + \Delta E(\delta) - 8 F_2 + 33 F_4$; la condizione per il trapasso dello stato fondamentale dalla molteplicità di spin massima a quella corrispondente ad 1 elettrone disaccoppiato è quindi quasi eguale a quella valida per la configurazione d^2 ($\Delta E(\delta) - \Delta E(\sigma) \geq 4 F_2 + 120 F_4$ anziché $\geq 12 F_2 + 45 F_4$). Siccome la forza del campo dei leganti è certamente minore nel complesso del V^{2+} che in quella del V^{3+} , e siccome in Cr^{3+} i parametri F_k dell'interazione elettrostatica sono più alti che negli ioni del Ti e del V, è logico prevedere che lo stato fondamentale resti magneticamente normale; ciò è in accordo col fatto sperimentale che tanto $[CrCp_2]^+$ [7] quanto VCp_2 [8] hanno tre elettroni disaccoppiati nello stato fondamentale.

Configurazione $3d^4$. - Per questa configurazione non abbiamo eseguito calcoli espliciti; tuttavia, rifacendoci al diagramma di fig. 1, è facile prevedere che lo stato fondamentale deve essere $(\sigma^+ \sigma^- \delta_+^+ \delta_-^+)$, il quale è sempre favorito rispetto al singoletto di spin $(\sigma^+ \sigma^- \delta_{\mp}^{\mp} \delta_{\pm}^{\pm})$ per il maggiore contributo negativo degli integrali di scambio negli elementi di matrice dell'interazione elettrostatica; d'altra parte il più basso stato con $S = 2$, $(\sigma^+ \delta_+^+ \delta_-^+ \pi_{\mp}^{\mp})$, richiederebbe la promozione di un elettrone dal livello σ a quello π , e quindi una perdita troppo forte di energia del campo dei leganti. Queste previsioni qualitative sono in accordo con il fatto che $CrCp_2$ mostra un paramagnetismo corrispondente a due elettroni disaccoppiati [9].

Configurazione $3d^6$. - Qui invece il metodo di calcolo della teoria elettrostatica fallisce completamente, in quanto non è capace di giustificare il carattere di singoletto dello stato fondamentale del ferrocene $FeCp_2$ [10]. Per il calcolo numerico abbiamo scelto $f = 1,80$ e per le energie monoelettroniche i valori della colonna 3 in Tabella II, ma nonostante tali scelte, che sono palesemente le più favorevoli per poter giustificare un eventuale accumulo di elettroni nei livelli σ e δ , il valore di energia più basso tra quelli calcolati spetta sempre ad uno stato con $S = 2$.

Dal sistema di termini di quintupletto del Fe^{++} hanno origine, in un campo di leganti di simmetria $D_{\infty h}$, tre sottolivelli, cui spetterebbero, secondo il nostro schema di calcolo, le seguenti energie (calcolate ponendo lo zero della scala delle energie a $15 F_0$): ${}^5A_{1g}(\sigma^+ \sigma^- \pi_+^+ \pi_-^+ \delta_+^+ \delta_-^+) - 0,3368$ u. at. en., ${}^5E_{1g}(\sigma^+ \pi_+^+ \pi_-^+ \pi_-^+ \delta_+^+ \delta_-^+) - 0,2443$ e ${}^5E_{2g}(\sigma^+ \pi_+^+ \pi_-^+ \delta_+^+ \delta_-^+ \delta_{\mp}^{\mp}) - 0,3008$. Essendo il termine più basso di singoletto con tutta probabilità del tipo $(\sigma)^2(\delta)^4$, e quindi di simmetria Σ , abbiamo cercato il corrispondente autovalore dell'energia tra le radici del determinante secolare costruito sulla base di tutte le 16 autofunzioni ($M_S = 0, M_L = 0$) della configurazione $3d^6$ del Fe^{++} (ovviamente tale base contiene sia rappresentazioni A_{1g} che A_{2g} , ed in più appartenenti a tutte e tre le molteplicità di spin possibili, ma operando sulla base formata dalle 16 autofunzioni determinantalmente menzionate si evita la necessità di dover procedere a diagonalizzazioni preventive, ed in definitiva ciò serve a semplificare la forma, anche se non a ridurre il numero degli elementi di matrice); dalla risoluzione di questo determinante secolare, eseguita dall'Istituto Nazionale per le Ap-

plicazioni del Calcolo del C.N.R. con la calcolatrice elettronica FINAC, è risultato che i due più bassi autovalori coincidono molto bene ($-0,3381$ e $-0,3020$) con quelli precedentemente calcolati per i primi due livelli di quintupletto. Appena il terzo del 16 autovalori trovati potrebbe essere attribuito ad un livello di singoletto, ma esso giace ad oltre $0,08$ u. at. en. sopra lo stato più basso di quintupletto.

Configurazione $3d^8$. — Tanto il più basso livello di singoletto

$$(\sigma^- \sigma^- \pi_{\mp}^+ \pi_{\mp}^+ \delta_-^- \delta_+^- \delta_+^+ \delta_-^-) \quad 0 \quad (\sigma^+ \sigma^- \pi_{\mp}^+ \pi_{\pm}^- \delta_+^+ \delta_+^- \delta_+^+ \delta_-^-)$$

quanto il più basso livello di tripletto $(\sigma^+ \sigma^- \pi_{\mp}^+ \pi_{\pm}^+ \delta_+^+ \delta_+^- \delta_+^+ \delta_-^-)$ derivano dalla stessa configurazione $(\sigma)^2 (\delta)^4 (\pi)^2$, ma il secondo è sempre favorito rispetto al primo per il maggior guadagno di energia di repulsione elettrostatica ($-47 F_2 - 402 F_4$ contro $-41 F_2 - 362 F_4$) (si confronti l'analoga situazione che si verifica nei complessi ottaedrici del Ni^{++} [11]), e perciò lo stato fondamentale contiene due elettroni disaccoppiati [12]. Abbiamo anche calcolato il sistema completo dei termini di tripletto, da cui risulta la possibilità di cinque transizioni spettroscopiche: due di esse (ad a^3E_{1g} ed a^3E_{3g}) cadono a frequenze bassissime e quindi nell'infrarosso, la terza (a^3E_{2g}) cade verso 14000 cm^{-1} e potrebbe identificarsi con la banda trovata a $700 \text{ m}\mu$ nello spettro di $NiCp_2$ [13]; le ultime due dovrebbero cadere oltre i 20.000 cm^{-1} , ma di esse una (a^3A_{2g}) è probabilmente poco intensa perché implicherebbe un salto di due elettroni, e cioè $(\sigma)^2 (\delta)^4 (\pi)^2 \rightarrow (\sigma)^2 (\delta)^2 (\pi)^4$. Il calcolo numerico è stato fatto coi valori della colonna 5 in Tabella II.

APPENDICE.

La simmetria effettiva della molecola del ferrocene e dei suoi analoghi a struttura antiprismatica pentagonale [14] è D_{5d} ; siccome però la distribuzione di carica degli elettroni π lungo il perimetro del pentagono che raffigura lo scheletro di ogni singolo gruppo $C_5H_5^-$ non è molto dissimile da una distribuzione uniforme lungo una circonferenza circoscritta al detto pentagono, la simmetria del campo dei leganti si può senza grave errore considerare assiale (gruppo $D_{\infty h}$), ed in realtà lo schema di scissione dei termini spettroscopici in campi delle due simmetrie è molto simile, in quanto risulta eguale per le rappresentazioni A_{1g} , A_{2g} , E_{1g} ed E_{2g} dei due gruppi; E_{3g} ed E_{4g} del gruppo $D_{\infty h}$ vanno rispettivamente in E_{2g} ed E_{1g} nel gruppo D_{5d} , ma nei casi da noi studiati gli elementi di matrice tra queste rappresentazioni e le altre di razza E_{1g} ed E_{2g} (D_{5d}) sono ancora tutti nulli, cosicché il determinante secolare mantiene la stessa forma in ambedue i gruppi di simmetria; la prima vera differenza si riscontrerebbe appena nel termine E_{5g} ($D_{\infty h}$) che in un campo a simmetria pentagonale non è più degenerare e va in $A_{1g} + A_{2g}$ (D_{5d}), ma tale rappresentazione compare solo nella scissione di un termine H, che non si incontra nei casi da noi qui trattati. Operando

nel gruppo assiale $D_{\infty h}$ l'attribuzione delle autofunzioni alle diverse rappresentazioni irriducibili del gruppo è la seguente: ogni coppia di autofunzioni complesse per il valore $\mp n$ di M_L induce E_{ng} ; le autofunzioni con $M_L = 0$ inducono A_{1g} se hanno L pari, oppure A_{2g} se hanno L dispari. Così le cinque autofunzioni $3d$ si scindono in tre sottolivelli, e cioè a_{1g} (nel testo denominato σ), con l'autofunzione $\psi_{3z^2-5r^2} = (0) = \sigma$, e_{1g} (ovvero π), con le autofunzioni $(\mp 1) = \pi_{\mp}$, ed $e_{2g}(\delta)$ con le autofunzioni $(\mp 2) = \delta_{\mp}$.

L'operatore di perturbazione da noi impiegato deve descrivere l'effetto del campo prodotto da due cariche -1 più dodici quadrupoli, corrispondenti alle distribuzioni di carica dei dodici elettroni π dei gruppi $C_5H_5^-$, e ciò si può realizzare in due modi, il primo dei quali (a) consiste nel supporre le citate distribuzioni di cariche equivalenti a tre distribuzioni di carica anulari per ogni gruppo $C_5H_5^-$, e cioè $-3e$, $+5e$ e $-3e$ rispettivamente sotto il piano definito dai cinque atomi di C, nel piano e sopra il piano stesso a distanza uguale a quella a cui si ha il massimo di densità di carica degli orbitali π (colonne 2 e 4, Tabella II). Il secondo metodo (b) consiste nel porre l'energia di interazione tra i multipoli della ione centrale ed i momenti dei quadrupoli dei leganti supposti puntiformi proporzionale ad $\frac{1}{2} Q f^3 \frac{d^2}{d(fz)^2} (P_n^\circ G_{(n)})$, nello stesso modo in cui l'interazione con le cariche dei leganti è proporzionale a $f (P_n^\circ G_{(n)})$, e quella con il momento di dipolo a $-\mu f^2 \frac{d}{d(fR)} (P_n^\circ G_{(n)})$ [15] (per il momento di quadrupolo di un elettrone in un orbitale π abbiamo scelto tentativamente il valore $Q = 1,4$ u. at.). Siccome tali quadrupoli sono orientati, in assenza di distorsioni, lungo l'asse z , ovvero parallelamente all'asse C_∞ , le derivazioni vanno eseguite secondo z e non secondo r [15]; ad esempio l'elemento di matrice monoelettronico $(2/v/2)$ assume la forma

$$\begin{aligned} (2/v/2) = & \frac{8}{45} f \left\{ -\frac{1}{7} [2 P_2^\circ G(2)] - \frac{6Q}{7} [P_2^\circ f^2 G''(2) \cos^2 \vartheta_i + \right. \\ & + \frac{12 f \cos^2 \vartheta_i}{R} (1 - \cos^2 \vartheta_i) G'(2) + \frac{6}{R^2} G(2) (1 - 5 \cos^2 \vartheta_i + 4 \cos^4 \vartheta_i)] + \\ & + \frac{1}{21} [2 P_4^\circ G(4)] + \frac{6Q}{21} [P_4^\circ f^2 G''(4) \cos^2 \vartheta_i + \\ & + \frac{f}{R} (50 \cos^3 \vartheta_i - 35 \cos^5 \vartheta_i - 15 \cos \vartheta_i) \times G'(4) \cos \vartheta_i + \\ & \left. \frac{G(4)}{2 R^2} (-15 + 180 \cos^2 \vartheta_i - 375 \cos^4 \vartheta_i + 210 \cos^6 \vartheta_i) \right\} \end{aligned}$$

dove i P_n° sono funzioni di $\cos \vartheta_i$, e $G'(n)$ e $G''(n)$ sono le derivate di $G(n)$ rispetto a fR . Analogamente complicate risultano le espressioni di $(1/v/1)$ e $(0/v0)$ (si confronti il rif. [16]).

Il calcolo degli elementi di matrice monoelettronici fatto col metodo (a) e con quello (b) fornisce risultati non perfettamente eguali (si pensi alla

grossolana approssimazione: di considerare i quadrupoli puntiformi), ma discretamente concordanti, come si può vedere, per due diversi valori di f , dalla Tabella II; per la distanza metallo-carbonio si è preso costantemente il valore $2,05 \text{ \AA} = 3,88 \text{ u. at.}$ desunto per la distanza Fe—C nel ferrocene dalle misure roentgenografiche di Dunitz e Orgel [17]; nel metodo (a) la distanza dei due anelli di carica negativa sopra e sotto il piano del gruppo C_5H_5^- è stata presa eguale a $1,20 \text{ u. at.}$ in colonna 2 e $1,00 \text{ u. at.}$ in colonna 4.

TABELLA II.

$f =$	1,80		2,20	
	(a)	(b)	(a)	(b)
$2/v/2$ (u. at. en.)	+ 0,0006	— 0,0154	+ 0,0093	+ 0,0013
$(1/v/1)$ »	+ 0,0320	+ 0,0411	+ 0,0105	+ 0,0164
$(0/v/0)$ »	— 0,0653	— 0,0514	— 0,0393	— 0,0352

L'autore desidera ringraziare il prof. H. Hartmann per aver suggerito l'argomento della ricerca, ed il dott. E. Ruch e il dott. W. v. Waldenfels per collaborazione ed utili discussioni sulla stessa.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING e R. B. WOODWARD, « J. Am. Chem. Soc. », 74, 2125 (1952).
- [2] E. RUCH ed E. O. FISCHER, « Z. Naturforsch. », 7 b, 676 (1952); E. RUCH, « Z. Phys. Chem. », N. F., 6, 356 (1956); « Rec. Trav. Chim. », P. B. 75, 638 (1956); « Sitzber. Bayr. Akad. Wiss. », 1954, n. 20 e « Z. Elektrochem. », 61, 913 (1957).
- [3] E. O. FISCHER e W. PFAB, « Z. Naturforsch. », 7 b, 377 (1952).
- [4] J. M. BIRMINGHAM, D. SEYFERT e G. WILKINSON, « J. Am. Chem. Soc. », 76, 4179 (1954); W. MOFFIT, *ibid.*, 76, 3386 (1954); J. D. DUNITZ e L. E. ORGEL, « J. Chem. Phys. », 23, 954 (1955) e « Nature », 171, 121 (1953); F. A. COTTON e G. WILKINSON, « Z. Naturforsch. », 9 b, 453 (1954); H. H. JAFFÈ, « J. Chem. Phys. », 21, 156 (1953); M. SIMONETTA, « Ric. Sci. », 23, 1234 (1953); A. D. LIEHR e C. J. BALLHAUSEN, « Acta Chem. Scand. », 11, 207 (1957).
- [5] T. J. KEALY e P. I. PAUSON, « Nature », 168, 1039 (1951).
- [6] A. K. FISCHER e G. WILKINSON, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 2, 149 (1956).
- [7] E. O. FISCHER e U. PIESBERGEN, « Z. Naturforsch. », 11 b, 758 (1956).
- [8] E. O. FISCHER e W. HAFNER, « Z. Naturforsch. », 9 b, 503 (1954); E. O. FISCHER e H. LEIPFINGER, *ibid.*, 10 b, 353 (1955); H. LEIPFINGER, *ibid.*, 13 b, 53 (1958).
- [9] E. O. FISCHER e H. LEIPFINGER, *loc. cit.*
- [10] F. ENGELMANN, « Z. Naturforsch. », 8 b, 775 (1953); E. O. FISCHER e W. PFAB, *loc. cit.* (rif. [3]); G. WILKINSON e coll., *loc. cit.* (rif. [1]).
- [11] C. FURLANI e F. DI TELLA, « Gazz. Chim. Ital. », 90, (1960).

- [12] F. ENGELMANN, loc. cit. (rif. [10]); E. O. FISCHER e R. JIRA, «Z. Naturforsch.», 8 b, 217 (1953); G. WILKINSON, P. L. PAUSON, J. M. BIRMINGHAM e F. A. COTTON, «J. Am. Chem. Soc.», 75, 1011 (1953).
- [13] G. WILKINSON, P. L. PAUSON e F. A. COTTON, «J. Am. Chem. Soc.», 76, 1970 (1954); E. O. FISCHER e R. JIRA, loc. cit. (rif. [12]).
- [14] E. A. SEIBOLD e I. E. SUTTON, «J. Chem. Phys.», 26, 1957 (1956).
- [15] P. F. EILAND e R. PEPINSKY, «J. Am. Chem. Soc.», 74, 4971 (1952); E. O. FISCHER, «Z. Naturforsch.», 9 b, 619 (1954); W. PFAB ed E. O. FISCHER, «Z. Allg. Anorg. Chem.», 274, 316 (1958).
- [16] C. FURLANI, «Gazz. Chim. Ital.», 88, 279 (1958).
- [17] J. D. DUNITZ e L. E. ORGEL, «Nature», 177, 121 (1953); J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL e A. RICH, «Acta Crystallogr.», 9, 373 (1956).

Chimica. — *Decomposizione termica del rame metile in alcool metilico.* Nota di GIACOMO COSTA e GIANCARLO DE ALTI, presentata (*) dal Socio V. CAGLIOTI.

La decomposizione termica del rame metile era stata da precedenti Autori [1-3] studiata in presenza dell'eccesso dei reattivi adottati per la preparazione del composto organometallico e degli altri prodotti della reazione ⁽¹⁾. Ciò a causa della difficoltà di isolare e di purificare il prodotto, che si decompone già a temperatura intorno a -50°C .

È stato messo in evidenza [1] che, mentre in sospensione in alcool etilico la decomposizione decorre secondo lo schema



in alcool metilico si otterrebbero due molecole di metano per molecola di rame metile.

Essendo riusciti ad isolare il rame metile [2], abbiamo potuto studiarne la decomposizione termica in diversi solventi.

Abbiamo anzitutto potuto stabilire che il rame metile isolato, lavato e risospeso in alcool metilico od etilico o in eptano si decompone svolgendo metano nel rapporto stechiometrico teorico



In alcool etilico si ottiene lo stesso risultato anche dalla reazione complessiva di formazione e di decomposizione del CuCH_3 e quindi in presenza del piombo tetrametile in eccesso e del nitrato di trimetilpiombo, prodotto della reazione di formazione, e ciò indipendentemente dal rapporto $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4/\text{Cu}$ e dalle altre condizioni sperimentali.

In alcool metilico invece in analoghe condizioni, si raccoglie metano in quantità nettamente maggiore e variabile a seconda del rapporto $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4/\text{Cu}$ nei reagenti e del tempo trascorso dall'inizio della reazione al momento della raccolta del gas.

Ciò si può verificare sia con esperienze di formazione e decomposizione contemporanee in eccesso di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (Tabella I), sia in esperienze condotte sulla sola decomposizione del rame metile, isolato e lavato, risospeso in alcool ed addizionato di quantità diverse di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (Tabella II).

(*) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) La reazione di formazione del CuCH_3 decorre secondo lo schema (I)

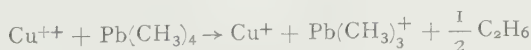


TABELLA I.

Gas raccolti e rapporti stechiometrici nella formazione e decomposizione successiva nella stessa soluzione, o contemporanea, del CuCH_3 in alcool metilico.

N°	Pb/Cu	Gas totale/Cu	CH_4/Cu	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{Cu}$	Temp. reazione	Tempo di reazione	Conc. Cu mole/l
8	10	2,03	1,42	0,61	— 45°	60'	$3,05 \times 10^{-3}$
10	10	2,00	1,46	0,54	— 45°	30'	—
9	10	2,58	2,03	0,55	— 30°	90'	—
5	10	1,71	1,12	0,59	— 30°	30'	—
17	10	1,97	1,50	0,47	+ 20°	15'	—
32	10	2,94	2,46	0,48	+ 20°	180'	—

TABELLA II.

Rapporto stechiometrico CH_4/Cu nella decomposizione del CuCH_3 isolato, lavato e risospeso in CH_3OH e addizionato di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

N°	$\frac{\text{Pb aggiunto}}{\text{Cu}}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{Cu}}$	Temp. decomp.	Tempo decomp.
3	6,57	1,26	20°	15'
4	7,01	1,15	20°	15'
7	12,08	1,61	20°	15'

TABELLA III.

Rapporto stechiometrico CH_4/Cu nella decomposizione del CuCH_3 isolato, lavato e risospeso in CH_3OH ed addizionato con $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3$

N°	$\frac{\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3}{\text{Cu}}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{Cu}}$	Temp. decomp.	Tempo decomp.
2	1,24	0,85	20°	15'
4	2,71	0,91	20°	15'
5	2,18	0,99	20°	15'

Si è accertato d'altra parte che il $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3$, prodotto della reazione fra Cu^{++} e $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ non ha alcun effetto sul rapporto stechiometrico CH_4/Cu (Tabella III).

Poiché si è notato che la quantità di metano svolta aumenta coll'aumentare del tempo trascorso dall'inizio della decomposizione, sono state condotte esperienze mescolando a -80°C soluzioni metanoliche di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in vari rapporti (a concentrazione costante di Cu^{++}) e, portando la soluzione rapidamente con agitazione a temperatura ambiente e raccogliendo i gas svolti esattamente dopo 15'. Questo tempo è sufficiente per una decomposizione completa. I risultati riportati nella Tabella IV e nella curva I della fig. 1 dimostrano che il rapporto CH_4/Cu aumenta proporzionalmente col rapporto $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4/\text{Cu}$ per rapporti fino a circa 10, mentre tende a un valore costante per rapporti più elevati.

TABELLA IV.

Gas raccolti dopo 15', rapporti stechiometrici nella reazione fra $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ a temperatura ambiente (il rapporto $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Cu}$ è assunto costante = 0,5).

N°	Pb/Cu	Gas totale/Cu	CH_4/Cu	Conc. Cu mole/l
37	2,4	1,69	1,19	$3,05 \times 10^{-3}$
42	2,4	1,63	1,18	»
51	3,5	1,82	1,32	»
52	3,5	1,71	1,21	»
18	4,0	1,82	1,32	»
30	4,0	1,81	1,31	»
49	6,9	2,05	1,55	»
50	6,9	2,06	1,56	»
36	8,2	2,16	1,66	»
39	8,2	2,18	1,68	»
44	13,3	2,30	1,80	»
48	13,3	2,32	1,82	»
25	16,4	2,29	1,79	»
26	16,4	2,31	1,81	»

Analoghe esperienze effettuate raccogliendo il gas dopo 90' e 780' hanno confermato che il rapporto CH_4/Cu aumenta col tempo trascorso dall'inizio della

decomposizione ed è linearmente proporzionale al rapporto $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4/\text{Cu}^{++}$, anche per valori superiori a 10 (curve II e III, fig. 1).

Sembra quindi che lo svolgimento di metano in quantità superiori al valore stechiometrico, per il semplice schema di decomposizione sopra riportato, richieda la presenza contemporanea di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ e di alcool metilico.

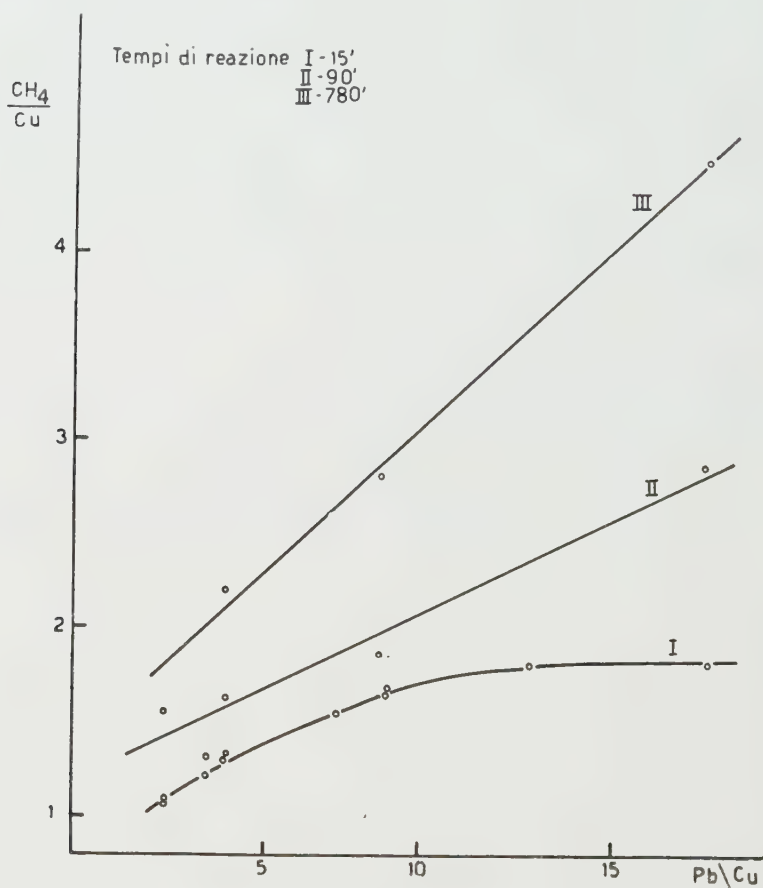


Fig. 1.

Si è accertato inoltre che mentre lo svolgimento della quantità teorica di metano avviene in pochi minuti, contemporaneamente alla decomposizione termica del CuCH_3 , le ulteriori quantità di metano continuano a formarsi per molte ore con una reazione molto più lenta.

Abbiamo allora cercato di determinare quali fossero i prodotti della reazione, concomitante e successiva alla decomposizione del CuCH_3 , a carico del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ e del solvente.

È stato riscontrato con sicurezza la formazione di formaldeide in quantità però non eccedenti il rapporto $\text{CH}_2\text{O}/\text{Cu} = 0,1$ e apparentemente indipendenti dal rapporto CH_4/Cu . Non si è invece riconosciuta mai la presenza di glicole etilenico, né di dimetilperossido o di altri perossidi.

È stato accertato invece che il $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ viene consumato in quantità proporzionali al rapporto CH_4/Cu .

Nelle reazioni di formazione e decomposizione successiva del CuCH_3 in presenza di eccesso di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, dopo distillazione del solvente e del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ non reagito, si è determinato un andamento strettamente parallelo dei rapporti Pb reagito/Cu (in eccesso rispetto al valore teorico di 2) e CH_4/Cu (in eccesso rispetto al valore teorico di 1).

Ambedue i rapporti aumentano parallelamente all'aumentare del rapporto Pb/Cu nei reagenti e del tempo trascorso dall'inizio della reazione al momento della raccolta del gas (fig. 2).

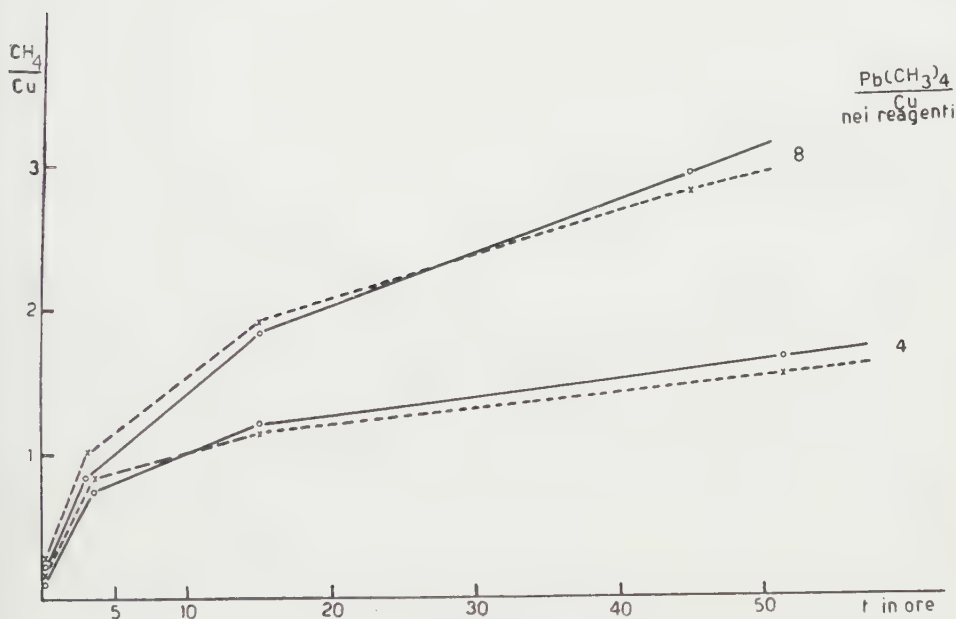


Fig. 2.

È evidente quindi che il metano in eccesso rispetto al valore teorico per la reazione di decomposizione del CuCH_3 proviene, con rapporto stechiometrico 1 : 1, dalla ulteriore demetilazione del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Esperienze condotte con CuCH_3 isolato e lavato e decomposto in alcool metilico in presenza di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ hanno confermato questi risultati. Si è isolato in piccole quantità il prodotto di demetilazione del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, ma la sostanza cercata subiva, prima di poter essere identificata, una idrolisi spontanea con formazione di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ e di CH_3OH .

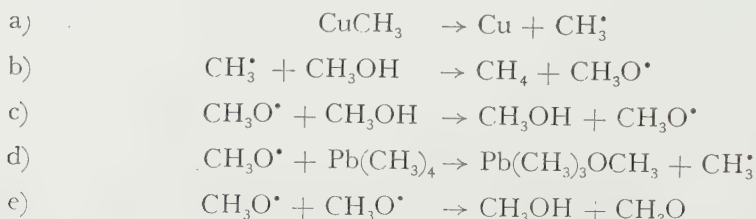
Questi risultati permettono di stabilire che la reazione di decomposizione termica del CuCH_3 in alcool metilico ed in presenza di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ in eccesso è accompagnata e seguita da una demetilazione del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$. Quest'ultima reazione ha le caratteristiche di una reazione a catena, ad andamento lento, in cui i prodotti della decomposizione termica del CuCH_3 hanno

funzione di iniziatori. È nota la possibilità di decomposizione fotochimica del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, ma nel nostro caso è stato accertato che la demetilazione procede anche al buio confermando l'attività iniziatrice dei prodotti di decomposizione del CuCH_3 .

La formazione di aldeide formica anziché di glicol etilenico suggerisce che la estrazione di idrogeno avvenga non dal gruppo metilico, ma dall'idrogeno dell'ossidrilico con formazione del radicale $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$.

La formaldeide risulta infine probabilmente da una reazione secondaria o di interruzione della catena.

Uno schema del tutto analogo a quello proposto da F. Glockling [4-5] per la decomposizione termica dell'isobutenilargento non isolato (e quindi in presenza di $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ in eccesso) sarebbe in accordo con i nostri risultati sperimentali:



Glockling ha determinato infatti che la reazione fra $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ e AgNO_3 dà luogo a forti quantità di isobutene, anche in presenza di quantità catalitiche di AgNO_3 .

In una diversa serie di esperienze, che verranno descritte in altra nota, abbiamo d'altro canto accertato che il residuo della decomposizione del CuCH_3 puro in metanolo, in etanolo o in eptano, dopo distillazione del solvente nel vuoto e aggiunta di $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ in metanolo o in etanolo dà luogo in ogni caso a ulteriore svolgimento di metano, per demetilazione del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

Le esperienze in corso sono dirette ad accertare:

a) i motivi della specificità del metanolo rispetto all'etanolo nei fenomeni descritti in questa Nota;

b) quali sono la natura e le caratteristiche chimico-fisiche del residuo della decomposizione del CuCH_3 puro in fase solida ed in diversi solventi (dopo eliminazione del solvente nel vuoto);

c) il meccanismo dell'azione di questo residuo, risospeso in solventi diversi, nella demetilazione del $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. F. BAWN e F. J. WHITBY, « Discuss. Far. Soc. », 2, 228, 238 (1947).
- [2] G. COSTA, A. CAMUS e E. PAULUZZI, « Gazz. Chim. It. », 86, 997 (1956).
- [3] G. COSTA e G. DE ALTI, ibidem, 87, 1273 (1957).
- [4] F. GLOCKING, « J. Chem. Soc. », 1955, 716.
- [5] F. GLOCKING, « J. Chem. Soc. », 1956, 3640.

Strutturistica chimica. — *Sulla struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina* (*). Nota di ALESSANDRO VACIAGO (**) presentata (***) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

La struttura dei sali di sodio, potassio e rubidio della penicillina G, o benzilpenicillina, è stata studiata per via röntgenografica subito dopo la preparazione dei composti e, come è noto, lo stesso problema della struttura chimica della penicillina fu risolto anche con l'aiuto della determinazione della struttura cristallina e molecolare per mezzo della diffrazione di raggi X [1]. In particolare la struttura del sale potassico fu successivamente ripresa e determinata con maggior accuratezza [2].

Più di recente sempre la scuola di Oxford ha iniziato lo studio della struttura della penicillina V, o fenossimetilpenicillina, e precisamente del sale sodico [3]. La ricerca è soprattutto intesa a spiegare in funzione di possibili differenze strutturali nelle rispettive molecole o nel loro impacchettamento nel cristallo, la differenza nel comportamento chimico della penicillina G e della penicillina V. È noto infatti che la seconda, mentre ha in generale la stessa attività biologica e una tossicità trascurabilmente un poco più alta, differisce dalla prima per la sua stabilità in soluzioni con basso valore del pH, tanto che, sempre a differenza della prima, può essere somministrata per via orale. Da ricordare tra le altre conseguenze di questa stabilità la completa preparazione della penicillina V per sintesi, prima sintesi razionale di una penicillina naturale, e la preparazione dell'acido libero allo stato cristallino.

Il confronto tra i citati risultati di Pitt [2] e di Hurdman [3] non ha però rivelato differenze apprezzabili e si è quindi ritenuto opportuno spingere più avanti l'affinamento delle due strutture (¹). Per molecole di questa complessità un ulteriore affinamento della struttura presenta difficili problemi concettuali e di calcolo, questi ultimi però oggi in parte superabili con i mezzi di calcolo elettronico.

Abbiamo per parte nostra ripreso in esame la struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina. Mentre rimandiamo a una successiva pubblicazione, in preparazione con altri collaboratori, la comunicazione dei risultati dell'affinamento, presentiamo in questa Nota le conclusioni dell'esame e del completamento della struttura data da Pitt [2].

(*) Lavoro eseguito presso il Chemical Crystallography Laboratory dell'Università di Oxford.

(**) Centro di Studio per la Strutturistica Chimica del CNR e Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università, Roma.

(***) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) L'affinamento è anche inteso ad ottenere, in particolare, più esatte informazioni strutturali sugli anelli β -lattamico e tiazolidinico.

Questo esame e questo completamento hanno costituito la premessa indispensabile per le ricerche ulteriori, dovendosi innanzi tutto decidere se, con i dati sperimentali disponibili, la struttura era realmente affinabile oltre lo stadio raggiunto da Pitt.

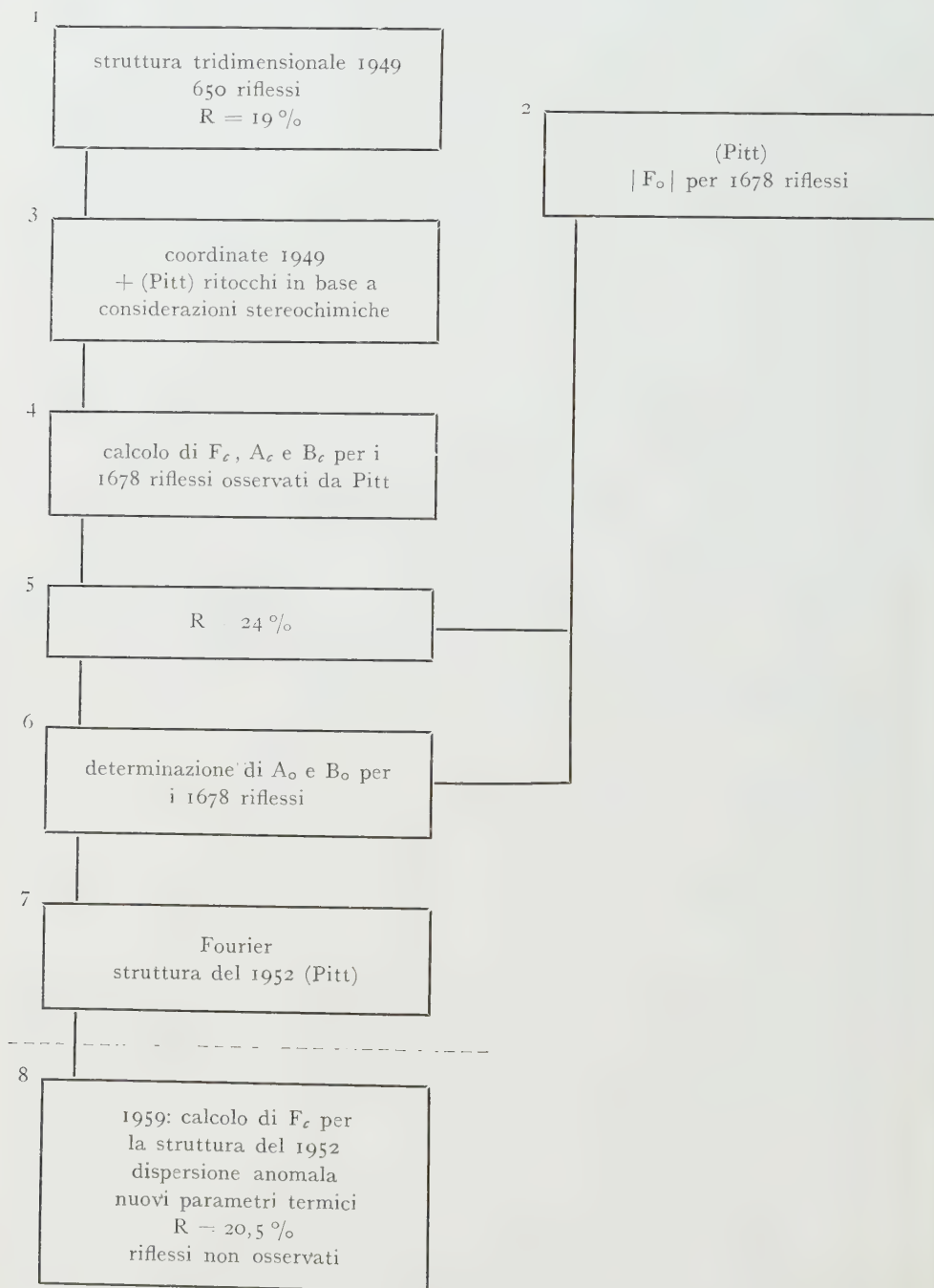


Fig. 1.

Il lavoro di Pitt è riassunto nello schema di fig. 1, nei numeri dal 2 al 7, e illustrato in fig. 2 e fig. 3. Per i dettagli rimandiamo allo stesso, ma qui osserviamo:

a) i dati sperimentali sono stati raccolti con cura, tenendo conto, sia pure con correzioni semplificate, della variazione della forma della macchia e dell'assorbimento. Sono stati confrontati i risultati del 1949 e del 1952, in modo da ottenere un gruppo omogeneo di valori delle intensità;

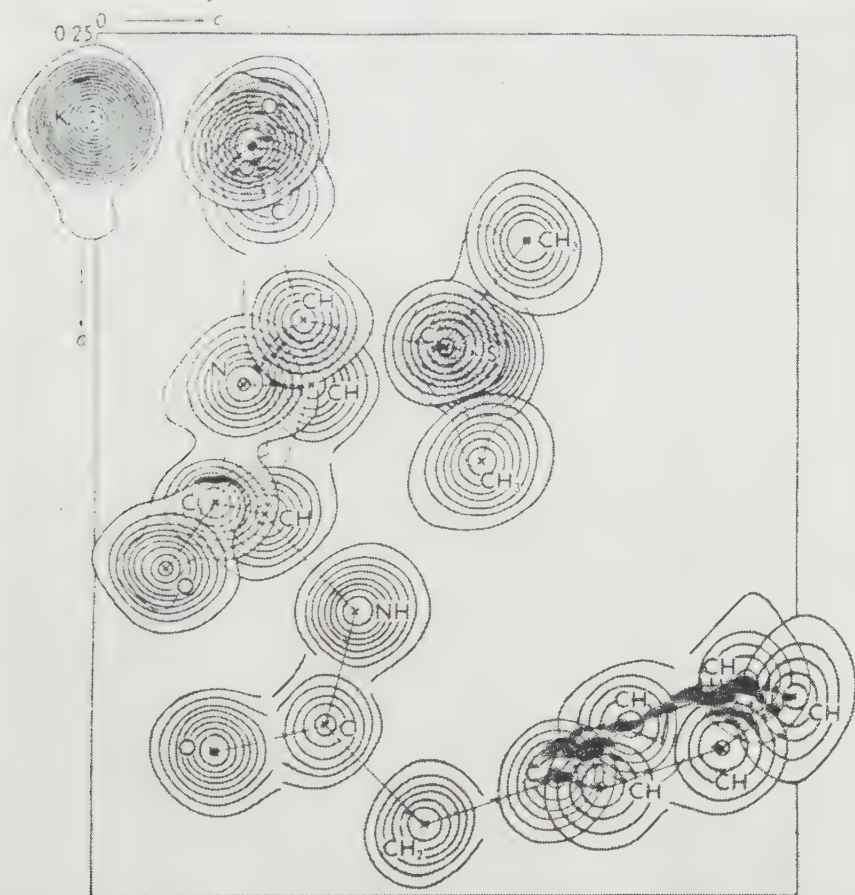


Fig. 2. — La struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina come risulta dalla sintesi tridimensionale di Fourier.

[Da: G. J. Pitt, «Acta Cryst.», 5, 770 (1955)].

b) la struttura non è stata completata con il calcolo dei valori di F_o e dei fattori di merito. Nelle sezioni della Fourier tridimensionale era però possibile rilevare, oltre a fluttuazioni del fondo dell'ordine di $0,8 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ($1,5 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ nell'intorno dello ione K^+), anche massimi spuri correlati ai massimi del potassio e dello zolfo dalla traslazione $1/2 b$ e di altezza $1/17$ e $1/10$ dei rispettivi massimi principali.

Quanto da noi presentato in questa Nota è riassunto nel riquadro 8 della fig. 1.

CALCOLO DEI FATTORI DI STRUTTURA.

a) *Premessa.*

È stato effettuato con l'ausilio del Ferranti Mercury Computer in funzione nell'Oxford University Computing Laboratory, facendo uso di una parte del programma generale per l'affinamento con il metodo dei minimi quadrati messo a punto da J. S. Rollet.

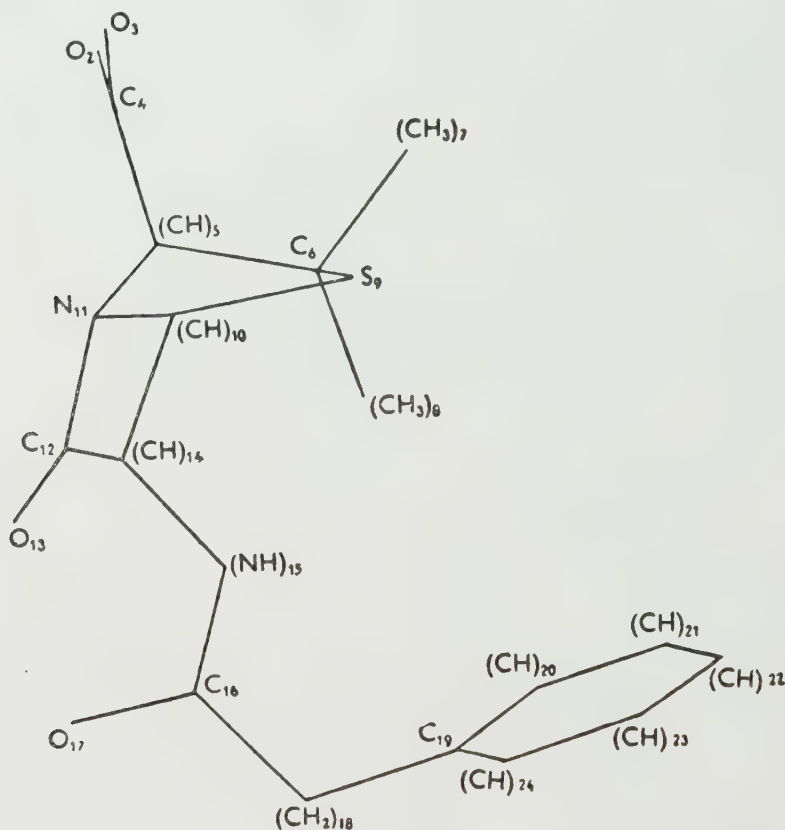


Fig. 3. - La struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina con la numerazione usata nella Tabella III.

[Da: G. J. Pitt, « Acta Cryst. », 5, 770 (1955)].

I risultati, insieme all'elenco dei valori di $|F_o|$, sono presentati in Tabella I per i 1678 riflessi osservati e in Tabella II per i 735 riflessi possibili ma non osservati. Per esigenze di macchina appare nella colonna degli $|F_o|$ per i riflessi non osservati il valore 100; a esso non va attribuito alcun particolare significato. Poiché il sale potassico della benzilpenicillina cristallizza nel gruppo spaziale non centrosimmetrico D_2^4 — $P2_12_12_1$ (No. 19), per ciascun riflesso è dato il valore di $|F_c|$ e dell'angolo di fase α . Come indicato nelle Tabelle, i valori tabulati per $|F_o|$ e $|F_c|$ sono pari a cento volte i valori assoluti.

Segue: TABELLA I (Riflessi osservati)

[Fe]10 ³				[Fe]10 ³				[Fe]10 ³				[Fe]10 ³				[Fe]10 ³			
h=1	k=7	717	1.5708	h=3	k=3	9634	1.5708	h=3	k=2	4600	1.5708	h=3	k=2	4600	1.5708	h=3	k=2	4600	1.5708
1	1100	791	0.5098	1	4100	2664	0.6302	1	2500	5440	1.5708	1	2500	5440	1.5708	1	2500	5440	1.5708
2	1100	800	0.4354	2	5800	5394	1.7075	2	3800	2482	1.5708	2	3800	2482	1.5708	2	3800	2482	1.5708
3	700	559	0.4651	3	500	324	0.5997	3	4800	3399	1.5708	3	4800	3399	1.5708	3	4800	3399	1.5708
4	1300	917	0.8719	4	3300	2379	1.6379	4	6500	6646	1.5708	4	6500	6646	1.5708	4	6500	6646	1.5708
5	600	596	0.8818	5	2000	1979	0.8818	5	2000	1979	0.8818	5	2000	1979	0.8818	5	2000	1979	0.8818
6	1700	1088	1.5008	6	2800	2722	1.5856	6	2800	2722	1.5856	6	2800	2722	1.5856	6	2800	2722	1.5856
7	1100	813	0.5198	7	3300	3155	0.6191	7	3800	3808	0.7124	7	3800	3808	0.7124	7	3800	3808	0.7124
8	400	614	0.4714	8	2800	2695	0.2977	8	3800	3808	0.7124	8	3800	3808	0.7124	8	3800	3808	0.7124
9	900	424	1.4788	9	2500	1695	0.3391	9	2000	40	0.7124	9	2000	40	0.7124	9	2000	40	0.7124
10	800	691	1.0563	10	1400	1804	1.7310	10	1500	556	0.7124	10	1500	556	0.7124	10	1500	556	0.7124
11	1500	1199	0.7124	11	2100	971	0.4935	11	2500	481	0.7124	11	2500	481	0.7124	11	2500	481	0.7124
12	1000	731	1.8991	12	800	123	1.7788	12	1000	418	1.5708	12	1000	418	1.5708	12	1000	418	1.5708
13	400	353	0.5623	13	2100	2100	0.5057	13	3400	3503	0.7124	13	3400	3503	0.7124	13	3400	3503	0.7124
14	500	354	0.7573	14	3000	3116	1.1260	14	1600	965	1.5708	14	1600	965	1.5708	14	1600	965	1.5708
15	900	807	1.4116	15	3500	4487	1.3603	15	3600	3200	1.5708	15	3600	3200	1.5708	15	3600	3200	1.5708
16	900	807	1.4116	16	2900	3380	1.4937	16	3700	1193	1.5708	16	3700	1193	1.5708	16	3700	1193	1.5708
17	400	353	0.5623	17	1300	1718	1.5708	17	2000	5786	1.5708	17	2000	5786	1.5708	17	2000	5786	1.5708
18	500	354	0.7573	18	500	523	1.5708	18	2000	2447	0.7124	18	2000	2447	0.7124	18	2000	2447	0.7124
19	900	807	1.4116	19	1400	652	0.8135	19	2100	1597	1.5708	19	2100	1597	1.5708	19	2100	1597	1.5708
20	900	807	1.4116	20	1600	1443	1.7089	20	1500	714	1.5708	20	1500	714	1.5708	20	1500	714	1.5708
21	900	807	1.4116	21	1300	1198	0.8216	21	1100	855	1.5708	21	1100	855	1.5708	21	1100	855	1.5708
22	900	807	1.4116	22	3100	3123	1.4414	22	1100	1016	1.5708	22	1100	1016	1.5708	22	1100	1016	1.5708
23	900	807	1.4116	23	1500	1504	1.1605	23	1100	1016	1.5708	23	1100	1016	1.5708	23	1100	1016	1.5708
24	900	807	1.4116	24	700	739	0.4874	24	500	562	0.7124	24	500	562	0.7124	24	500	562	0.7124
25	900	807	1.4116	25	500	521	0.4784	25	500	79	0.7124	25	500	79	0.7124	25	500	79	0.7124
26	900	807	1.4116	26	800	853	1.1601	26	500	703	0.7124	26	500	703	0.7124	26	500	703	0.7124
27	900	807	1.4116	27	700	731	0.3609	27	600	711	0.7124	27	600	711	0.7124	27	600	711	0.7124
28	900	807	1.4116	28	700	731	0.3609	28	600	711	0.7124	28	600	711	0.7124	28	600	711	0.7124
29	900	807	1.4116	29	700	731	0.3609	29	600	711	0.7124	29	600	711	0.7124	29	600	711	0.7124
30	900	807	1.4116	30	700	731	0.3609	30	600	711	0.7124	30	600	711	0.7124	30	600	711	0.7124
31	900	807	1.4116	31	700	731	0.3609	31	600	711	0.7124	31	600	711	0.7124	31	600	711	0.7124
32	900	807	1.4116	32	700	731	0.3609	32	600	711	0.7124	32	600	711	0.7124	32	600	711	0.7124
33	900	807	1.4116	33	700	731	0.3609	33	600	711	0.7124	33	600	711	0.7124	33	600	711	0.7124
34	900	807	1.4116	34	700	731	0.3609	34	600	711	0.7124	34	600	711	0.7124	34	600	711	0.7124
35	900	807	1.4116	35	700	731	0.3609	35	600	711	0.7124	35	600	711	0.7124	35	600	711	0.7124
36	900	807	1.4116	36	700	731	0.3609	36	600	711	0.7124	36	600	711	0.7124	36	600	711	0.7124
37	900	807	1.4116	37	700	731	0.3609	37	600	711	0.7124	37	600	711	0.7124	37	600	711	0.7124
38	900	807	1.4116	38	700	731	0.3609	38	600	711	0.7124	38	600	711	0.7124	38	600	711	0.7124
39	900	807	1.4116	39	700	731	0.3609	39	600	711	0.7124	39	600	711	0.7124	39	600	711	0.7124
40	900	807	1.4116	40	700	731	0.3609	40	600	711	0.7124	40	600	711	0.7124	40	600	711	0.7124
41	900	807	1.4116	41	700	731	0.3609	41	600	711	0.7124	41	600	711	0.7124	41	600	711	0.7124
42	900	807	1.4116	42	700	731	0.3609	42	600	711	0.7124	42	600	711	0.7124	42	600	711	0.7124
43	900	807	1.4116	43	700	731	0.3609	43	600	711	0.7124	43	600	711	0.7124	43	600	711	0.7124
44	900	807	1.4116	44	700	731	0.3609	44	600	711	0.7124	44	600	711	0.7124	44	600	711	0.7124
45	900	807	1.4116	45	700	731	0.3609	45	600	711	0.7124	45	600	711	0.7124	45	600	711	0.7124
46	900	807	1.4116	46	700	731	0.3609	46	600	711	0.7124	46	600	711	0.7124	46	600	711	0.7124
47	900	807	1.4116	47	700	731	0.3609	47	600	711	0.7124	47	600	711	0.7124	47	600	711	0.7124
48	900	807	1.4116	48	700	731	0.3609	48	600	711	0.7124	48	600	711	0.7124	48	600	711	0.7124
49	900	807	1.4116	49	700	731	0.3609	49	600	711	0.7124	49	600	711	0.7124	49	600	711	0.7124
50	900	807	1.4116	50	700	731	0.3609	50	600	711	0.7124	50	600	711	0.7124	50	600	711	0.7124
51	900	807	1.4116	51	700	731	0.3609	51	600	711	0.7124	51	600	711	0.7124	51	600	711	0.7124
52	900	807	1.4116	52	700	731	0.3609	52	600	711	0.7124	52	600	711	0.7124	52	600	711	0.7124
53	900	807	1.4116	53	700	731	0.3609	53	600	711	0.7124	53	600	711	0.7124	53	600	711	0.7124
54	900	807	1.4116	54	700	731	0.3609	54	600	711	0.7124	54	600	711	0.7124	54	600	711	0.7124
55	900	807	1.4116	55	700	731	0.3609	55	600	711	0.7124	55	600	711	0.7124	55	600	711	0.7124
56	900	807	1.4116	56	700	731	0.3609	56	600	711	0.7124	56	600	711	0.7124	56	600	711	0.7124
57	900	807	1.4116	57	700	731	0.3609	57	600	711	0.7124	57	600	711	0.7124	57	600	711	0.7124
58	900	807	1.4116	58	700	731	0.3609	58	600	711	0.7124	58	600	711	0.7124	58	600	711	0.7124
59	900	807	1.4116	59	700	731	0.3609	59	600	711	0.7124	59	600	711	0.7124	59	600	711	0.7124
60	900	807	1.4116	60	700	731	0.3609	60	600	711	0.7124	60	600	711	0.7124	60	600	711	0.7124
61	900	807	1.4116	61	700	731	0.3609	61	600	711	0.7124	61	600	711	0.7124	61	600	711	0.7124
62	900	807	1.4116	62	700	731	0.3609	62	600	711	0.7124	62	600	711	0.7124	62	600	711	0.7124
63	900	807	1.4116	63	700	731	0.3609	63	600	711	0.7124	63	600	711	0.7124	63	600	711	0.7124
64	900	807	1.4116	64	700	731	0.3609	64	600	711	0.7124	64	600	711	0.7124	64	600	711	0.7124
65	900	807	1.4116	65	700	731	0.3609	65	600	711	0.7124	65	600	711	0.7124	65	600	711	0.7124
66	900	807	1.4116	66	700	731	0.3609	66	600	711	0.7124	66	600	711	0.7124	66	600	711	0.7124
67	900	807	1.4116	67	700	731	0.3609	67	600	711	0.7124	67	600	711	0.7124	67	600	711	0.7124
68	900	807	1.4116	68	700	731	0.3609	68	600	711	0.7124	68	600	711	0.7124	68	600	711	0.7124
69	900	807	1.4116	69	700	731	0.3609	69	600	711	0.7124	69	600	711	0.7124	69	600	711	

Segue: TABELLA I (Riflessi osservati).

Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³	
Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10 ³		Fol10					

Segue: TABELLA I (Riflessi osservati).

\bullet h=6	$ F_0 10^4$	$ F_c 10^4$	α	\bullet h=7	$ F_0 10^4$	$ F_c 10^4$	α	\bullet h=8	$ F_0 10^4$	$ F_c 10^4$	α	\bullet h=9	$ F_0 10^4$	$ F_c 10^4$	α
1	1800	1447	0.0008	1	1100	1434	1.5708	1	800	817	1.5708	1	600	766	4.07
2	1700	1399	0.0008	2	1000	1375	1.5707	2	700	754	1.5896	2	500	685	2.03
3	1600	1351	0.0008	3	900	1353	1.5707	3	600	724	1.5896	3	400	655	0.61
4	1500	1303	0.0008	4	800	1331	1.5707	4	500	694	1.5896	4	300	625	0.61
5	1400	1255	0.0008	5	700	1309	1.5707	5	400	664	1.5896	5	200	595	0.61
6	1300	1207	0.0008	6	600	1287	1.5707	6	300	634	1.5896	6	100	565	0.61
7	1200	1159	0.0008	7	500	1265	1.5707	7	200	604	1.5896	7	0	535	0.61
8	1100	1111	0.0008	8	400	1243	1.5707	8	100	574	1.5896	8	0	505	0.61
9	1000	1063	0.0008	9	300	1221	1.5707	9	0	544	1.5896	9	0	475	0.61
10	900	1015	0.0008	10	200	1200	1.5707	10	0	514	1.5896	10	0	445	0.61
11	800	967	0.0008	11	100	1178	1.5707	11	0	484	1.5896	11	0	415	0.61
12	700	919	0.0008	12	0	1156	1.5707	12	0	454	1.5896	12	0	385	0.61
13	600	871	0.0008	13	0	1134	1.5707	13	0	424	1.5896	13	0	355	0.61
14	500	823	0.0008	14	0	1112	1.5707	14	0	394	1.5896	14	0	325	0.61
15	400	775	0.0008	15	0	1090	1.5707	15	0	364	1.5896	15	0	295	0.61
16	300	727	0.0008	16	0	1068	1.5707	16	0	334	1.5896	16	0	265	0.61
17	200	679	0.0008	17	0	1046	1.5707	17	0	304	1.5896	17	0	235	0.61
18	100	631	0.0008	18	0	1024	1.5707	18	0	274	1.5896	18	0	205	0.61
19	0	583	0.0008	19	0	1002	1.5707	19	0	244	1.5896	19	0	175	0.61
20	0	535	0.0008	20	0	980	1.5707	20	0	214	1.5896	20	0	145	0.61
21	0	487	0.0008	21	0	958	1.5707	21	0	184	1.5896	21	0	115	0.61
22	0	439	0.0008	22	0	936	1.5707	22	0	154	1.5896	22	0	85	0.61
23	0	391	0.0008	23	0	914	1.5707	23	0	124	1.5896	23	0	55	0.61
24	0	343	0.0008	24	0	892	1.5707	24	0	94	1.5896	24	0	25	0.61
25	0	295	0.0008	25	0	870	1.5707	25	0	64	1.5896	25	0	0	0.61
26	0	247	0.0008	26	0	848	1.5707	26	0	34	1.5896	26	0	0	0.61
27	0	199	0.0008	27	0	826	1.5707	27	0	4	1.5896	27	0	0	0.61
28	0	151	0.0008	28	0	804	1.5707	28	0	0	1.5896	28	0	0	0.61
29	0	103	0.0008	29	0	782	1.5707	29	0	0	1.5896	29	0	0	0.61
30	0	55	0.0008	30	0	760	1.5707	30	0	0	1.5896	30	0	0	0.61
31	0	7	0.0008	31	0	738	1.5707	31	0	0	1.5896	31	0	0	0.61
32	0	0	0.0008	32	0	716	1.5707	32	0	0	1.5896	32	0	0	0.61
33	0	0	0.0008	33	0	694	1.5707	33	0	0	1.5896	33	0	0	0.61
34	0	0	0.0008	34	0	672	1.5707	34	0	0	1.5896	34	0	0	0.61
35	0	0	0.0008	35	0	650	1.5707	35	0	0	1.5896	35	0	0	0.61
36	0	0	0.0008	36	0	628	1.5707	36	0	0	1.5896	36	0	0	0.61
37	0	0	0.0008	37	0	606	1.5707	37	0	0	1.5896	37	0	0	0.61
38	0	0	0.0008	38	0	584	1.5707	38	0	0	1.5896	38	0	0	0.61
39	0	0	0.0008	39	0	562	1.5707	39	0	0	1.5896	39	0	0	0.61
40	0	0	0.0008	40	0	540	1.5707	40	0	0	1.5896	40	0	0	0.61
41	0	0	0.0008	41	0	518	1.5707	41	0	0	1.5896	41	0	0	0.61
42	0	0	0.0008	42	0	496	1.5707	42	0	0	1.5896	42	0	0	0.61
43	0	0	0.0008	43	0	474	1.5707	43	0	0	1.5896	43	0	0	0.61
44	0	0	0.0008	44	0	452	1.5707	44	0	0	1.5896	44	0	0	0.61
45	0	0	0.0008	45	0	430	1.5707	45	0	0	1.5896	45	0	0	0.61
46	0	0	0.0008	46	0	408	1.5707	46	0	0	1.5896	46	0	0	0.61
47	0	0	0.0008	47	0	386	1.5707	47	0	0	1.5896	47	0	0	0.61
48	0	0	0.0008	48	0	364	1.5707	48	0	0	1.5896	48	0	0	0.61
49	0	0	0.0008	49	0	342	1.5707	49	0	0	1.5896	49	0	0	0.61
50	0	0	0.0008	50	0	320	1.5707	50	0	0	1.5896	50	0	0	0.61
51	0	0	0.0008	51	0	298	1.5707	51	0	0	1.5896	51	0	0	0.61
52	0	0	0.0008	52	0	276	1.5707	52	0	0	1.5896	52	0	0	0.61
53	0	0	0.0008	53	0	254	1.5707	53	0	0	1.5896	53	0	0	0.61
54	0	0	0.0008	54	0	232	1.5707	54	0	0	1.5896	54	0	0	0.61
55	0	0	0.0008	55	0	210	1.5707	55	0	0	1.5896	55	0	0	0.61
56	0	0	0.0008	56	0	188	1.5707	56	0	0	1.5896	56	0	0	0.61
57	0	0	0.0008	57	0	166	1.5707	57	0	0	1.5896	57	0	0	0.61
58	0	0	0.0008	58	0	144	1.5707	58	0	0	1.5896	58	0	0	0.61
59	0	0	0.0008	59	0	122	1.5707	59	0	0	1.5896	59	0	0	0.61
60	0	0	0.0008	60	0	100	1.5707	60	0	0	1.5896	60	0	0	0.61
61	0	0	0.0008	61	0	78	1.5707	61	0	0	1.5896	61	0	0	0.61
62	0	0	0.0008	62	0	56	1.5707	62	0	0	1.5896	62	0	0	0.61
63	0	0	0.0008	63	0	34	1.5707	63	0	0	1.5896	63	0	0	0.61
64	0	0	0.0008	64	0	12	1.5707	64	0	0	1.5896	64	0	0	0.61
65	0	0	0.0008	65	0	0	1.5707	65	0	0	1.5896	65	0	0	0.61
66	0	0	0.0008	66	0	0	1.5707	66	0	0	1.5896	66	0	0	0.61
67	0	0	0.0008	67	0	0	1.5707	67	0	0	1.5896	67	0	0	0.61
68	0	0	0.0008	68	0	0	1.5707	68	0	0	1.5896	68	0	0	0.61
69	0	0	0.0008	69	0	0	1.5707	69	0	0	1.5896	69	0	0	0.61
70	0	0	0.0008	70	0	0	1.5707	70	0	0	1.5896	70	0	0	0.61
71	0	0	0.0008	71	0	0	1.5707	71	0	0	1.5896	71	0	0	0.61
72	0	0	0.0008	72	0	0	1.5707	72	0	0	1.5896	72	0	0	0.61
73	0	0	0.0008	73	0	0	1.5707	73	0	0	1.5896	73	0	0	0.61
74	0	0	0.0008	74	0	0	1.5707	74	0	0	1.5896	74	0	0	0.61
75	0	0	0.0008	75	0	0	1.5707	75	0	0	1.5896	75	0	0	0.61
76	0	0	0.0008	76	0	0	1.5707	76	0	0	1.5896	76	0	0	0.61
77	0	0	0.0008	77	0	0	1.5707	77	0	0	1.5896	77	0	0	0.61
78	0	0	0.0008	78	0	0	1.5707	78	0	0	1.5896	78	0	0	0.61
79	0	0	0.0008	79	0	0	1.5707	79	0	0	1.5896	79	0	0	0.61
80	0	0	0.0008	80	0	0	1.5707	80	0	0	1.5896	80	0	0	0.61
81	0	0	0.0008	81	0	0	1.5707	81	0	0	1.5896	81	0	0	0.61
82	0	0	0.0008	82	0	0	1.5707	82	0	0	1.5896	82	0	0	0.61
83	0	0	0.0008	83	0	0	1.5707	83	0	0	1.5896	83	0	0	0.61
84	0	0	0.0008	84	0	0	1.5707	84	0	0	1.5896	84	0	0	0.61
85	0	0	0.0008	85	0	0	1.5707	85	0	0	1.5896	85	0	0	0.61
86	0	0	0.0008	86	0	0	1.5707	86	0	0	1.5896	86	0	0	0.61
87	0	0	0.0008	87	0	0	1.5707	87	0	0	1.5896	87	0	0	0.61
88	0	0	0.0008	88	0	0	1.5707	88	0	0	1.5896	88	0	0	0.61
89	0	0	0.0008	89	0	0	1.5707	89	0	0	1.5896	89	0	0	0.61
90	0	0	0.0008	90	0	0	1.5707	90	0	0	1.5896	90	0	0	0.61
91	0	0	0.0008	91	0	0	1.5707	91	0	0	1.5896	91	0	0	0.61
92	0	0	0.0008	92	0	0	1.5707	92	0	0	1.5896	92	0	0	0.61
93	0	0	0.0008	93	0	0	1.5707	93	0	0	1.5896	93	0	0	0.61
94	0	0	0.0008	94	0	0	1.5707	94	0	0	1.5896	94	0	0	0.61
95	0	0	0.0008	95	0	0</									

(RIFLESSI NON OSSERVATI)

[illegible]

Segue: TABELLA II (Riflessi non osservati).

Fcho ^a α				Fcho ^a α				Fcho ^a α				Fcho ^a α			
* h=6	k=0			* h=7	k=1			* h=8	k=3			* h=10	k=1		
1=11	100	106	0.0000	1=18	100	99	0.8067	1=23	100	496	2.2758	1=1	100	496	3.10
12	100	24	3.1419	19	100	207	0.3999	24	100	588	2.1279	2	100	77	2.05
15	100	50	3.1416	28	100	403	2.3711	25	100	478	2.1644	3	100	426	4.81
18	100	60	0.0000	30	100	199	4.5886	* h=8	k=4			16	100	209	4.01
24	100	855	6.2832	31	100	197	2.9011	1=1	100	172	1.09103	17	100	38	3.53
27	100	395	3.1416	1=11	100	404	2.4830	2	100	138	1.0837	19	100	445	6.12
30	100	383	6.2832	19	100	270	1.0530	8	100	537	3.2780	20	100	137	0.37
34	100	714	0.0000	400	100	238	0.6882	9	100	253	2.3058	21	100	261	3.64
* h=6	k=1			28	100	110	0.6882	11	100	354	2.2397	* h=10	k=2		
1=9	100	67	2.3226	39	100	408	0.4235	13	100	42	1.2834	1=1	100	501	4.44
29	100	450	0.1239	30	100	501	0.2156	14	100	275	2.8302	9	100	221	4.44
30	100	162	1.7887	* h=7	k=3			15	100	177	1.1883	11	100	340	5.02
31	100	312	0.0239	1=6	100	655	6.2806	16	100	403	4.2818	13	100	102	4.84
* h=6	k=2			22	100	229	1.0519	17	100	160	1.6506	15	100	418	4.99
1=0	100	1023	0.0000	33	100	512	5.7523	19	100	149	0.6908	18	100	570	2.51
13	100	692	2.1275	34	100	597	2.5708	20	100	556	6.0064	19	100	298	4.77
15	100	339	1.1443	25	100	795	5.7070	21	100	174	1.0701	20	100	756	4.01
13	100	301	0.6803	26	100	543	1.7322	22	100	485	3.4998	* h=10	k=3		
25	100	31	1.0135	27	100	686	0.2829	* h=8	k=5			1=0	100	560	1.57
27	100	107	0.8551	28	100	504	0.7149	1=7	100	657	3.6135	2	100	195	2.80
30	100	456	0.0001	* h=7	k=4			9	100	591	2.4069	3	100	429	0.04
31	100	263	1.2531	1=8	100	509	0.0773	11	100	532	3.2835	4	100	448	4.54
32	100	791	5.5277	15	100	400	5.1703	12	100	670	2.1139	5	100	363	0.17
* h=6	k=3			17	100	335	2.2746	13	100	742	3.9099	7	100	286	0.86
1=10	100	224	1.5414	20	100	348	4.8954	14	100	631	2.3443	7	100	404	3.30
31	100	572	0.2396	21	100	194	4.4711	15	100	568	2.9038	8	100	448	1.43
34	100	451	4.5596	23	100	258	4.2937	16	100	612	0.8780	9	100	111	3.09
25	100	192	3.1416	24	100	523	1.9928	17	100	643	2.4535	10	100	311	4.81
26	100	348	1.6245	25	100	341	1.4372	1=0	100	325	6.2832	11	100	815	0.12
27	100	420	2.3263	* h=7	k=5			1	100	629	1.4929	12	100	383	1.10
28	100	451	4.4265	1=0	100	950	1.5708	2	100	117	0.5034	14	100	498	3.09
29	100	441	0.0730	12	100	543	1.3518	3	100	370	4.8840	15	100	448	1.61
30	100	741	4.4991	13	100	812	2.4572	4	100	19	1.5114	16	100	300	3.67
31	100	438	6.2388	14	100	312	0.8938	5	100	129	5.0751	17	100	200	1.61
* h=6	k=4			7	100	240	5.6671	6	100	203	5.0982	* h=10	k=4		
1=10	100	238	0.1311	15	100	213	5.0196	7	100	641	1.4979	1=1	100	614	4.62
12	100	449	0.0829	16	100	965	1.8311	* h=9	k=0			2	100	600	5.04
15	100	405	1.6470	17	100	692	0.5426	1=7	100	241	4.7124	6	100	483	3.11
26	100	671	2.3263	18	100	234	2.3873	12	100	317	1.5708	8	100	606	3.24
26	100	569	0.2162	19	100	689	6.1048	13	100	484	1.5708	10	100	443	3.06
27	100	614	0.6871	20	100	361	1.0931	22	100	92	1.5708	11	100	450	4.04
* h=6	k=5			21	100	526	5.5260	23	100	105	1.5708	* h=11	k=0		
1=0	100	1010	4.7134	* h=7	k=6			24	100	516	4.7134	1=1	100	134	1.27
1	100	522	0.8710	1=1	100	432	0.3411	26	100	195	4.7124	6	100	376	4.71
3	100	523	4.4915	2	100	209	3.5544	* h=9	k=1			8	100	115	1.57
4	100	81	4.5307	3	100	244	0.6735	1=1	100	551	2.3518	10	100	493	1.57
5	100	882	0.0794	4	100	342	0.2278	12	100	462	0.4920	11	100	85	5.12
6	100	911	4.7190	6	100	345	2.3997	21	100	468	4.0912	16	100	264	4.71
7	100	251	0.3434	7	100	197	2.3233	23	100	228	2.3103	10	100	5	1.57
8	100	1119	4.5979	8	100	336	3.0196	24	100	255	3.8055	* h=11	k=1		
9	100	324	5.6050	9	100	507	0.1224	26	100	244	2.0765	1=0	100	285	1.57
10	100	163	5.2248	10	100	57	1.8839	* h=9	k=2			2	100	417	3.55
12	100	298	1.0199	11	100	83	6.1810	2=2	100	240	4.3928	3	100	270	2.00
13	100	532	0.3757	12	100	105	0.0601	6	100	492	3.0554	16	100	625	3.10
14	100	821	4.4759	13	100	416	2.8505	10	100	257	4.0819	* h=11	k=2		
15	100	248	2.8225	14	100	545	3.1591	12	100	58	0.2414	1=0	100	87	6.28
16	100	558	4.4409	* h=8	k=0			18	100	230	0.3435	1	100	622	5.24
17	100	434	6.2435	1=1	100	179	3.2416	20	100	56	5.5451	2	100	442	6.09
18	100	250	1.5036	2	100	161	3.1416	24	100	270	3.4570	3	100	344	5.00
19	100	912	0.1719	7	100	381	6.2832	* h=9	k=3			4	100	711	6.28
20	100	192	5.1280	9	100	297	6.2832	1=3	100	436	1.4451	5	100	710	4.16
21	100	217	1.1438	11	100	234	3.1416	4	100	295	0.5825	6	100	83	3.62
22	100	702	4.5209	13	100	386	3.1416	10	100	308	0.2623	7	100	537	4.49
23	100	120	2.9381	15	100	133	6.2832	11	100	231	2.3106	8	100	289	3.40
24	100	256	4.0216	17	100	238	3.1416	17	100	296	2.0742	9	100	673	5.26
* h=6	k=6			19	100	143	0.0000	19	100	90	4.5200	10	100	384	0.00
1=0	100	216	0.0000	20	100	182	3.1416	20	100	397	3.5902	11	100	501	4.79
1	100	616	1.3479	21	100	165	3.1416	21	100	593	3.7543	12	100	467	0.12
2	100	801	1.1524	22	100	360	0.0000	22	100	580	4.6679	13	100	479	3.06
11	100	438	1.9270	25	100	272	3.1416	* h=9	k=4			* h=11	k=3		
12	100	454	5.6689	27	100	242	3.1416	1=0	100	371	3.1416	1=1	100	371	2.49
13	100	371	1.1964	28	100	105	0.0000	11	100	61	1.0401	3	100	585	2.49
14	100	458	5.9222	29	100	227	3.1416	13	100	719	1.7080	4	100	535	4.76
15	100	467	1.1444	* h=8	k=1			15	100	372	1.4312	5	100	536	3.84
16	100	661	1.2161	1=1	100	430	3.2450	16	100	312	2.3814	6	100	219	1.34
17	100	478	1.3720	15	100	132	0.7452	17	100	280	1.0685	7	100	19	5.25
* h=6	k=7			17	100	610	4.6668	18	100	314	3.2424	8	100	125	0.78
1=0	100	435	0.6900	25	100	445	3.9508	* h=9	k=5			* h=12	k=0		
1	100	336	1.5708	26	100	599	1.6506	1=0	100	172	1.5708	1=0	100	266	3.14
2	100	145	0.8827	29	100	282	2.1161	3	100	311	4.8356	1	100	44	1.44
3	100	185	4.1934	* h=8	k=2			8	100	54	0.0098	2	100	271	0.00
4	100	728	0.2696	1=0	100	353	6.2832	9	100	51	0.0598	3	100	066	0.00
5	100	627	4.9368	2	100	424	2.3988	10	100	513	4.9478	4	100	91	0.00
6	100	644	0.504	3	100	315	5.4382	* h=10	k=0			5	100	191	3.14
7	100	133	6.2634	14	100	231	5.9787	1=1	100	704	3.1416	6	100	353	4.71
* h=7	k=0			18	100	158	5.9817	3	100	221	3.1416	1	100	212	1.49
1=6	100	299	1.5708	20	100	335	6.2674	9	100	67	3.1416	2	100	650	0.78
10	100	386	4.7124	22	100	290	3.9495	11	100	248	0.0000	3	100	499	0.77
21	100	462	1.5708	25	100	506	1.8556	15	100						

Il calcolo di $|F_c|$ e di α è stato effettuato usando come origine quella già scelta nei lavori precedenti [1, 2], spostata di $(1/4, 1/4, 1/4)$ rispetto alla origine delle Tabelle Internazionali [4]. Non è stato tenuto conto dei 17 atomi di idrogeno; le coordinate degli altri 24 atomi sono quelle date da Pitt [2].

b) *Fattori di scattering atomico (fattori di forma).*

Nei due lavori precedenti erano stati usati per il potassio e lo zolfo i valori di Hartree [5], e invece per il carbonio, l'ossigeno, l'azoto e i gruppi CH, CH₃, CH₂, NH la curva empirica di Robertson [6] con opportuni fattori peso.

Nel presente calcolo si è invece innanzi tutto considerata la molecola scissa nei suoi ioni K⁺ e [C₁₆H₁₇O₄N₂S]⁻, con la carica negativa distribuita sui due atomi d'ossigeno del gruppo carbossilico⁽²⁾. Per tutti i fattori di forma necessari sono stati usati i valori calcolati in base a funzioni d'onda determinate con il metodo Hartree-Fock del campo autocompatibile con effetto di scambio [7, 8], interpolando, per gli atomi d'ossigeno del gruppo carbossilico, tra i valori dati per O e per O⁻. Per lo zolfo non sono disponibili dati così calcolati: tenuto conto che i valori delle Tabelle Internazionali [5] sono particolarmente poco attendibili perché ricavati per interpolazione, abbiamo usato per questo fattore di forma i valori dati da Tomiie e Stam [9], calcolati in base a funzioni d'onda nell'approssimazione di Slater. Come già detto, non è stato tenuto conto dei 17 atomi di idrogeno, né direttamente né nel modo indiretto seguito nei due lavori precedenti. L'esperienza successiva ha infatti mostrato che il procedimento allora seguito, equivalente in sostanza a localizzare gli atomi di idrogeno in posizioni tanto approssimative da dover esser considerate errate, porta a risultati peggiori di quanto non si ottenga trascurando del tutto gli atomi di idrogeno [10].

c) *Dispersione anomala.*

Per gli atomi di potassio e di zolfo e con la radiazione CuK α usata, è nostra opinione che si debba tener conto, in questo stadio dell'affinamento, dell'effetto dovuto alla dispersione anomala.

Non è stato possibile valutare in modo esatto questo effetto, distinguendo tra i valori di $F(hkl)$ e di $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ che per un gruppo non centrosimmetrico devono avere grandezza diversa e fase non coniugata [11, 12]. Abbiamo invece corretto il modulo del fattore di forma f_o del K⁺ e del S senza toccare la fase, secondo lo schema seguente [13, 14, 15]:

$$f = f_o + \Delta f'_K + i\Delta f''_K$$

$$|f| = f_o + \delta f_K$$

(2) Anche sugli atomi di ossigeno in posizione 13 e 17 (vedi fig. 3) può essere localizzata, per la loro vicinanza a uno ione K⁺, parte della carica negativa dell'anione. Una delle tante ragioni dell'affinamento è appunto quella di controllare questa possibilità; l'effetto può però essere mascherato artificiosamente dal fattore di temperatura.

dove, con buona approssimazione:

$$\delta f_K = \Delta f'_K + \frac{1}{2} \frac{(\Delta f''_K)^2}{f_0 + \Delta f'_K}$$

e rispettivamente:

$$K^+ : \lambda_K^K = 3,4365 \text{ \AA} \quad , \quad \frac{\lambda_{CuKa}}{\lambda_K^K} = 0,4486 \quad , \quad \Delta f'_K = + 0,32 \quad , \quad \Delta f''_K = + 1,00$$

$$S : \lambda_K^S = 5,0184 \text{ \AA} \quad , \quad \frac{\lambda_{CuKa}}{\lambda_K^S} = 0,3072 \quad , \quad \Delta f'_K = + 0,030 \quad , \quad \Delta f''_K = + 0,56$$

d) *Fattori di temperatura.*

Nei due lavori precedenti si era applicata una correzione di temperatura pari a $B = 3,5 \text{ \AA}^2$ ai valori del fattore di forma del potassio e dello zolfo, mentre per gli altri atomi la curva empirica usata (Robertson) era, per la sua stessa natura, già corretta. Nel nostro calcolo abbiamo applicato una diversa correzione per ogni singolo atomo, dando ancora a B il valore di $3,50 \text{ \AA}^2$ per il potassio e lo zolfo, e ricavando i valori per gli altri atomi, con il metodo suggerito da Atoji, dall'altezza dei massimi della densità elettronica [16]. I valori di B sono riportati nella Tabella III: per la procedura stessa di derivazione della curva di Atoji (trasformazioni complete) essi risultano leggermente approssimati per eccesso. La numerazione della Tabella III è quella della fig. 3.

TABELLA III.

Fattore di Temperatura B (in \AA^2).

1	K	3,50	13	O	6,20
2	O	5,90	14	C	5,60
3	O	5,55	15	N	5,60
4	C	5,95	16	C	6,60
5	C	5,55	17	O	6,40
6	C	5,60	18	C	5,90
7	C	5,80	19	C	6,15
8	C	5,85	20	C	7,00
9	S	3,50	21	C	7,60
10	C	5,40	22	C	7,35
11	N	6,00	23	C	7,80
12	C	5,90	24	C	7,80

e) *Riflessi non osservati.*

È stato calcolato quali sono i riflessi possibili nella sfera limite di $\lambda_{CuK\alpha}$ e il valore di $|F_c|$ e di α per quelli non osservati è riportato in Tabella II.

Tenuto conto che gli indici dei riflessi possibili devono soddisfare alla relazione:

$$h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \leq \frac{4}{\lambda_{CuK\alpha}^2}$$

e ricordando le estinzioni sugli assi e che

$$a = 9,36 \text{ \AA}, b = 6,37 \text{ \AA}, c = 30,35 \text{ \AA},$$

risultano 2413 riflessi possibili, oltre naturalmente l'F(000). Di essi, 735 non sono stati osservati.

CONCLUSIONI.

Dal confronto dei valori di $|F_o|$ e $|F_c|$, da quanto già osservato in merito al lavoro di Pitt e dall'ispezione della Tabella dei fattori di struttura per i riflessi non osservati, si deduce che anche se la struttura data da Pitt è senz'altro un'ottima approssimazione, essa è però certamente suscettibile di un ulteriore affinamento.

Il valore di $R(hkl)$ per i riflessi osservati era del 19% per la struttura del 1949 basata solo su 650 riflessi [1]. Come era da aspettarsi, il valore di R salì al 24% nel confronto tra gli F_c calcolati in base alla struttura del 1949 e i 1678 F_o osservati da Pitt. È ora possibile, con gli F_c da noi dati in Tabella I, calcolare l'indice R per la struttura di Pitt: esso risulta del 20,5%. Questo andamento, pur con tutte le ben note limitazioni nel significato da attribuire a R , indica che la struttura della molecola è nota ormai con ottima approssimazione, ma anche che, tenuto conto della cura con cui sono stati raccolti i dati sperimentali, sono applicabili i metodi di affinamento ulteriore.

Inoltre, l'ispezione dei 735 riflessi non osservati (il 30% di tutti quelli possibili) indica che se in generale si tratta di riflessi al di sotto o nell'intorno della soglia di osservabilità (ricordiamo che i valori di F_o sono compresi tra 2 e 160) oppure di riflessi al limite della sfera e non registrati, per molti di essi dovrebbe invece con un ulteriore affinamento risultare più basso il valore di F_c .

Infine, la presenza dei due massimi spuri di cui abbiamo detto sopra, esclusa per i motivi già detti la possibilità che essa sia dovuta a errori per eccesso nella valutazione delle intensità dei riflessi con h pari rispetto a quelli con h dispari, potrebbe essere spiegata con errori nell'assegnazione della fase ai riflessi delle due classi. È probabile allora che un ulteriore affinamento elimini o riduca questi massimi.

Per questi motivi e ricordando che le ragioni avanzate da Pitt [2] contro l'opportunità di proseguire allora l'affinamento di questa struttura hanno

oggi valore diverso, perché esistono gli importanti motivi di cui abbiamo detto all'inizio per determinare con maggior precisione la struttura del sale potassico della benzilpenicillina, abbiamo iniziato l'affinamento della struttura con il metodo dei minimi quadrati, tenendo anche conto esplicito degli atomi di idrogeno e delle vibrazioni termiche anisotrope.

Questa ricerca si inquadra nell'attività di Dorothy M. Crowfoot Hodgkin, F.R.S. e della sua scuola sulla struttura della penicillina. A lei va il mio ringraziamento per avermi ospitato nel suo Laboratorio, suggerito questa ricerca e seguito con il suo consiglio e l'aiuto della sua esperienza.

Desidero anche ringraziare J. S. Rollett, Ph. D. per la valida collaborazione e le utili discussioni, e la Fondazione « Angelo Della Riccia » per la borsa di studio che ha reso possibile il mio soggiorno a Oxford.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] D. CROWFOOT, C. W. BUNN, B. W. ROGERS-LOW e A. TURNER-JONES, *The Chemistry of Penicillin*, Princeton 1949, cap. XI.
- [2] G. J. PITT, « Acta Cryst. », 5, 770 (1952).
- [3] G. I. M. HURDMAN, *Crystallographic Experiments on Antibiotics*, a Thesis submitted for the Final Honour School of Natural Sciences (Chemistry) Part II, Oxford 1959.
- [4] *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. I, Birmingham 1952, p. 105.
- [5] *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Berlin 1935, p. 571.
- [6] J. M. ROBERTSON, « Proc. Roy. Soc. », A 150, 106 (1935).
- [7] J. BERGHUIS, Ij. M. HAANAPPEL, M. POTTERS, B. O. LOOPSTRA, C. H. MACGILLAVRY e A. L. VEENENDAAL, « Acta Cryst. », 8, 478 (1955).
- [8] A. J. FREEMAN, *ibid.*, 12, 261 (1959).
- [9] Y. TOMIE e C. H. STAM, *ibid.*, 11, 126 (1958).
- [10] D. M. CROWFOOT HODGKIN, comunicazione personale, 1959.
- [11] H. DAUBEN e D. H. TEMPLETON, « Acta Cryst. », 8, 841 (1955).
- [12] D. H. TEMPLETON, *ibid.*, 8, 842 (1955).
- [13] H. HÖNL, « Z. Physik », 84, 1 (1933).
- [14] R. W. JAMES, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, London 1954, cap. IV e app. III.
- [15] K. SAGEL, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Berlin 1958.
- [16] M. ATOJI, « Acta Cryst. », 10, 291 (1957).

Radiochimica. — *Distribuzione degli atomi radioattivi in molecole organiche marcate per scambio con tritio gassoso* (*). Nota III di FULVIO CACACE, ELENA CIRANNI e GIOVANNA CIRANNI, presentata (**) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

INTRODUZIONE.

Le crescenti applicazioni di molecole organiche tritiate come traccianti in ricerche chimiche e biologiche sono state largamente facilitate dall'impiego di un metodo generale di marcatura consistente nell'espore un composto inattivo all'azione di alcuni C di tritio gassoso puro. In queste condizioni, ha luogo una reazione di scambio isotopico, provocata dall'energia di decadimento del tritio, tra gli atomi di idrogeno della sostanza organica e la fase gassosa [1].

Questa tecnica presenta un notevole interesse da un punto di vista preparativo, in quanto consente di marcare con tritio praticamente tutti i composti organici, ad alto livello di attività specifica. È stato pertanto intrapreso [2] un sistematico esame della distribuzione degli atomi radioattivi in semplici molecole tritiate per scambio.

Scopo della ricerca è quello di stabilire regole generali che, tenendo conto del tipo di composto impiegato e delle condizioni di irradiazione, permettano di prevedere la percentuale della attività totale che viene incorporata nelle varie posizioni molecolari.

PARTE SPERIMENTALE.

Irradiazione.

Precedenti ricerche [3] hanno mostrato sensibili diversità nella distribuzione del tritio nella stessa molecola a seconda che l'irradiazione sia effettuata in presenza di un eccesso del composto (liquido) da marcare o in fase vapore.

Nella presente esperienza sono state perciò mantenute le condizioni di scambio già adottate per lo studio della distribuzione del tritio nell'anisolo, clorobenzolo e nitrobenzolo [2] che, d'altronde, sono quelle usualmente adoperate nella preparazione dei composti marcati.

(*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.N. presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

La reazione è stata eseguita in ampolle di pyrex saldate alla fiamma contenenti un eccesso (1 g) del composto da marcare, con attività di tritio comprese tra 0,2 e 1,0 C.

Il contenuto delle ampolle è stato accuratamente degassato prima dell'introduzione del tritio, avente una purezza del 95 %, il resto essendo costituito da He^3 di decadimento.

Per l'esame dei prodotti di reazione, dopo congelamento con azoto liquido, il tritio e gli altri gas incondensabili sono stati pompati via e il residuo è stato degassato completamente sotto alto vuoto, quindi sottoposto ad una preliminare distillazione a pressione ridotta.

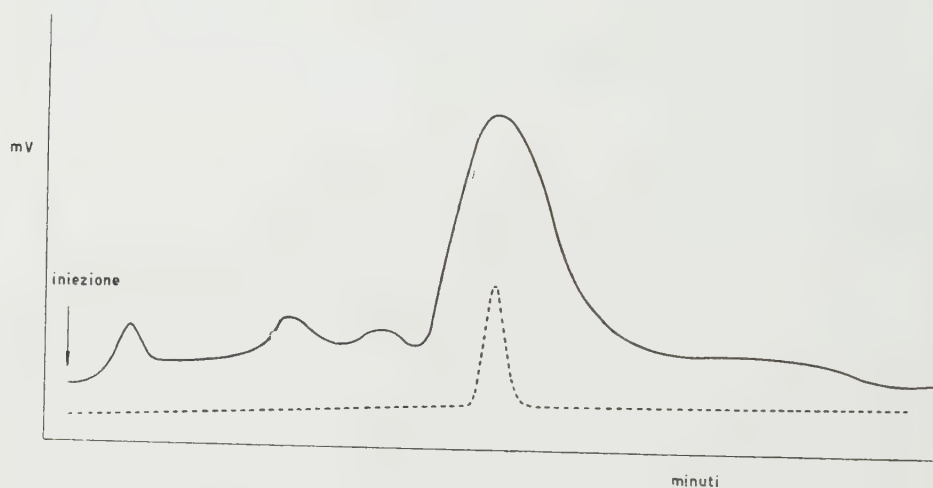


Fig. 1. - Analisi radiometrica (—) e chimica (----) di benzoato di etile marcato per scambio, dopo una purificazione preliminare mediante distillazione sotto vuoto.

Colonna grasso Apiezon L su celite, lunghezza 2 m, temperatura 193°C, gas di trasporto azoto, flusso: 1,1 l/h nella colonna portato a 10 l/h nella camera di ionizzazione. Fondo scala per l'elettrometro a capacità vibrante mV 30.

Purificazione dei prodotti irradiati.

L'idrogeno ossidrilico del fenolo è stato rimosso per eterificazione con solfato dimetilico. L'anisolo così ottenuto e il benzoato di etile sono stati distillati sotto vuoto in una piccola colonna di rettifica per eliminare la maggior parte delle impurezze radioattive.

A questo punto, si è proceduto all'esame dei contaminanti presenti adoperando un dispositivo già in precedenza descritto [4] e consistente in una camera di ionizzazione in serie ad un apparecchio di cromatografia in fase vapore. Seguendo questa tecnica, si ottiene la contemporanea analisi chimica e radiometrica dei campioni esaminati. Nella figura 1 è riportato per esempio il tracciato ottenuto per il benzoato di etile, il quale mostra la presenza di almeno due impurezze radioattive in quantità così bassa da non essere rilevabile dalla cella a termoelettroconduttività del cromatografo.

Determinata così la presenza e la volatilità dei contaminanti R. A. rispetto a quella dei composti da purificare, questi sono stati sottoposti a

cromatografia in fase vapore in condizioni sperimentali scelte caso per caso: per l'anisolo è stata adoperata una colonna di 2 m riempita di dinonilftalato su celite C 22, ad una temperatura di 140°C, con un flusso di gas di trasporto (azoto) di 2 l/h.

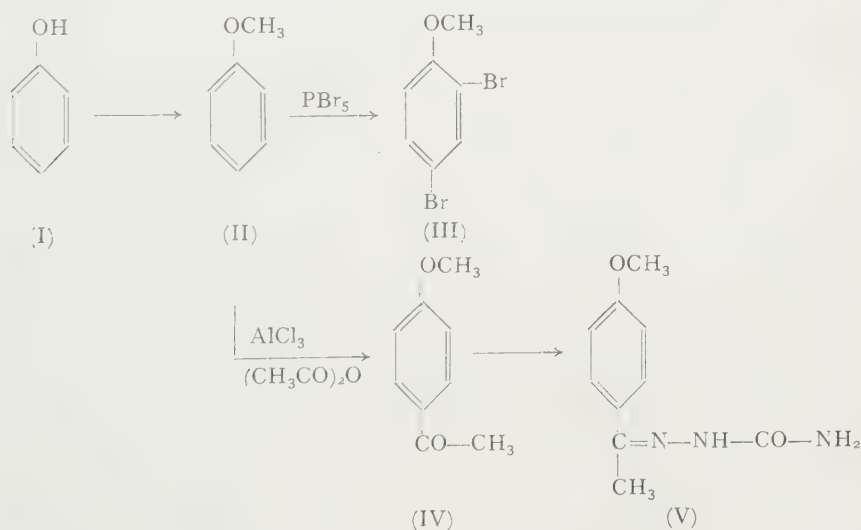
Per il benzoato di etile si è usata una fase stazionaria costituita da grasso Apiezon L su celite a 192°C, con un flusso di azoto di 1,5 l/h.

All'uscita della colonna gas-cromatografica, i composti purificati sono stati raccolti in trappole raffreddate ed utilizzati per la misura della radioattività totale e per la preparazione dei derivati.

Dopo la purificazione cromatografica non era più rilevabile la presenza di impurezze carrier free.

Preparazione dei derivati.

I) *Derivati del fenolo.* – L'eterificazione è stata effettuata con solfato dimetilico ed idrato di sodio. La preparazione dei derivati ha seguito metodi analoghi a quelli già descritti nell'analisi dell'anisolo [5], come risulta dallo schema:



II) *Derivati del benzoato di etile.* – Il benzoato di etile grezzo è stato saponificato con due reattivi diversi, cioè con idrato di sodio in soluzione rispettivamente acquosa e alcolica (l'attività specifica dell'acido benzoico ottenuto con i due procedimenti è risultata la stessa). L'acido benzoico è stato quindi trasformato in acido meta-bromobenzoico con HBrO [6] e quindi nell'estere metilico dell'acido meta-bromobenzoico per reazione con soluzione eterea di diazometano.

L'estere è stato separato dalle tracce di benzoato di metile ancora presenti e dai possibili isomeri, per mezzo di cromatografia in fase vapore, su colonna di grasso Apiezon L su celite a 195°C (flusso di azoto 2 l/h).

La distribuzione del tritio nell'alcool etilico ottenuto dalla saponificazione è stata determinata per ossidazione ad acido acetico con permanganato di potassio in ambiente alcalino.

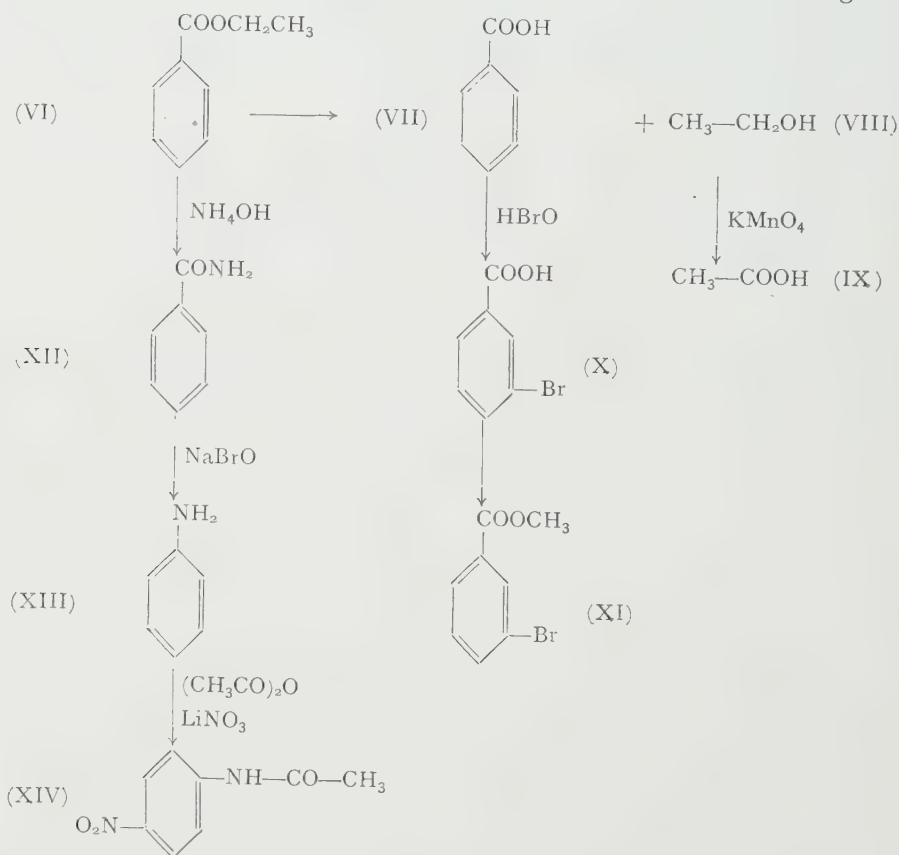
L'acido acetico è stato anche esso purificato per cromatografia in fase vapore su colonna contenente come fase stazionaria una soluzione al 25 % di acido stearico + olio di silicone, a 95°C, con un flusso di azoto di 2 l/h.

Il benzoato di etile è stato convertito in benzammide mediante riscaldamento per 24 ore con ammoniaca concentrata, a 150°C in tubo chiuso.

La benzammide ottenuta è stata demolita ad anilina mediante ipobromito di sodio. L'anilina è stata purificata mediante cromatografia in fase vapore su colonna di grasso Apiezon L a 170°C, con flusso di azoto di 1,5 l/h.

Dall'anilina si è ottenuto per ebollizione con anidride acetica e nitrato di litio [7], la para-nitroacetanilide che, cristallizzata da acqua in presenza di carbone decolorante, fino a punto di fusione di 205°C, è stata analizzata.

L'insieme delle reazioni effettuate è riportato nello schema seguente:



Misura della radioattività.

I campioni purificati dei composti irradiati e dei loro derivati, sono stati convertiti quantitativamente per riscaldamento a 650°C con Zn in presenza di NiO [8], in una miscela di H_2 e CH_4 .

I gas sono stati quindi analizzati in camere di ionizzazione da 250 ml connesse ad un elettrometro a capacità vibrante.

RISULTATI E CONCLUSIONI.

Nella Tabella I e II è riportata la distribuzione degli atomi di tritio, rispettivamente nel fenolo e nel benzoato di etile.

TABELLA I.

Distribuzione del tritio nel fenolo marcato.

Composto	Attività ^(b) $C \times 10^{-9}/\text{mg}$	Attività per millimole $C \times 10^{-6}/\text{m mole}$
Fenolo ^(a)	429,5	$a = 46,42$
2-4 dibromoanisolo	98,1	$b = 26,11$
p-metossiacetofenone (semicarbazone)	166,2	$c = 34,40$

(a) Dopo eliminazione dell'idrogeno ossidrilico

(b) La deviazione standard delle misure relative a ogni composto è inferiore all'1,5 %.

Posizione	Attività per atomo di idrogeno $C \times 10^{-6}/\text{mg atomo}$	Attività %
Orto	$c - b = 8,29$	17,9 (ciascuna)
Para	$a - c = 12,2$	25,8
Meta	$1/2 (b - c) = 8,91$	19,2 (ciascuna)

Naturalmente, per il fenolo, si è trascurato il contributo del tritio legato in forma labile nel gruppo ossidrilico il quale è stato eliminato prima dell'analisi per sostituzione con un metile.

Nella Tabella III sono raccolti i dati relativi alla distribuzione del tritio in tutti i composti fino ad ora esaminati, con le rese energetiche (G) relative all'incorporazione del radioelemento.

I possibili meccanismi attraverso i quali gli atomi R. A. possono venire incorporati nella molecola organica, sono:

a) azione degli atomi di tritio di rinculo sulla sostanza organica;

b) eccitazione e ionizzazione delle molecole di tritio presenti nel sistema da parte delle radiazioni β di decadimento del tritio stesso; successiva reazione delle molecole ionizzate o eccitate (o di entità reattive che ne prendono origine) con la sostanza organica;

c) ionizzazione od eccitazione delle molecole organiche irradiate e successiva reazione con molecole di tritio.

TABELLA II.

Distribuzione del tritio nel benzoato di etile marcato.

Composto	Attività $C \times 10^{-9}/\text{mg}$	Attività per millimole $C \times 10^{-6}/\text{m mole}$
Etile benzoato	131,5	$a = 19,74$
Acido benzoico	138,8	$b = 16,95$
Acido acetico ^(c)	7,1	$c = 0,43$
m-bromo-metile benzoato	73,2	$d = 15,73$
p-nitroacetanilide	57,4	$e = 10,35$

(c) Derivante dall'ossidazione dell'etanolo ottenuto per saponificazione dell'etile benzoato.

Posizione	Attività per atomo di idrogeno ($C \times 10^{-6}/\text{mg atomo}$)	Attività %
Gruppo metilico ^(d)	$c/3 = 0,14$	0,7 (ciascuna)
Gruppo metilenico ^(d)	$(a - b - c)/2 = 1,18$	6,0 (ciascuna)
Posizione orto	$(2d + e - 2b)/2 = 3,95$	20,0 (ciascuna)
» meta	$b - d = 1,22$	6,2 (ciascuna)
» para	$b - c = 6,60$	33,4

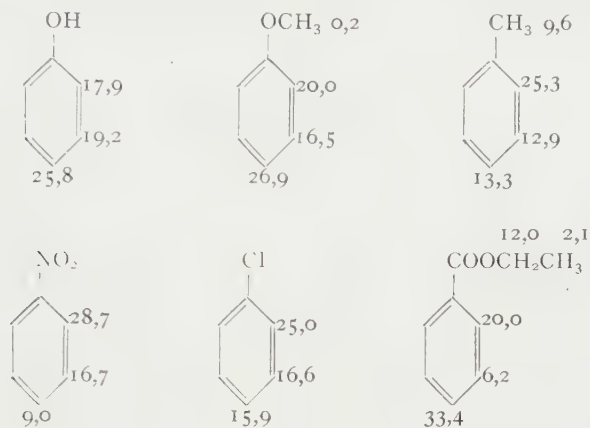
(d) Nel gruppo $-C_2H_5$.

TABELLA III.

Sostanza	% energia assor. dal tritio	G per la formaz. (*) di atomi di tritio	G di formazione delle molec. marcate
Toluolo	0,8	0,144	0,034
Nitrobenzolo	34,8	6,264	0,080
Clorobenzolo	1,6	0,288	0,091
Anisolo	16,4	2,952	0,020
Fenolo	35,0	6,300	0,240
Etile benzoato	94,4	16,992	0,005

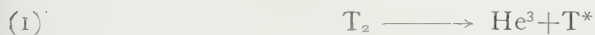
(*) Calcolato adoperando il valore $G_H = 18$ e la porzione di energia effettivamente assorbita dal tritio (cfr. Tabella IV).

‰ di tritio presente nelle varie posizioni dei composti esaminati



I. - REAZIONI DI ATOMI DI RINCULO.

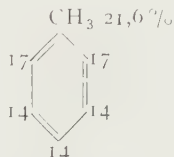
Per ciò che riguarda il processo:



Come già è stato osservato da Wilzbach [9], la formazione di ciascun tritone di rinculo richiede circa 5700 eV.

Pertanto, anche nell'ipotesi che tutti i nuclei di tritio fossero utilizzati per la produzione di molecole R. A. identiche a quelle irradiate, il rendimento energetico limite per questo tipo di processo risulterebbe di circa 0,018⁽¹⁾.

D'altronde, le esperienze compiute sottoponendo all'azione di tritoni di rinculo composti organici, hanno mostrato che solo una piccola percentuale dei tritoni viene incorporata nel composto bombardato. Il contributo del processo (I) risulta perciò di scarsa importanza per la produzione di molecole marcate. Comunque la distribuzione del tritio in una molecola marcata attraverso reazioni del tipo (2) è piuttosto uniforme: per il toluolo, ad esempio, M. Zifferero [10] ha trovato la distribuzione seguente: ⁽²⁾.



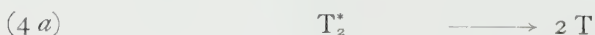
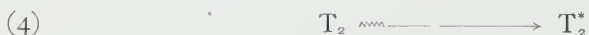
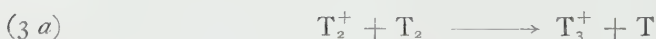
(1) Occorre tener presente che, durante il processo di rallentamento dei tritoni di rinculo, questi possono utilizzare parte della loro energia per produrre altri atomi di T a spese di molecole T₂.

A causa della bassa energia di rinculo del T, l'importanza di questo processo appare limitata.

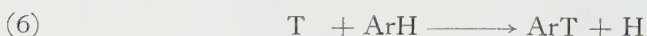
(2) Si deve notare che l'energia dei tritoni di rinculo prodotti dalla reazione nucleare Li⁶ (n, α) T, impiegati in questa esperienza, è notevolmente più alta di quella dei tritoni

II. - REAZIONE DI MOLECOLE DI TRITIO IONIZZATE ED ECCITATE CON MOLECOLE ORGANICHE.

I processi tipo (II) sono basati sulla ionizzazione ed eccitazione delle molecole di tritio:



e sulla successiva reazione con le molecole organiche presenti:



Le reazioni (5) costituiscono un esempio di sostituzione elettrofila in fase gassosa e dovrebbero pertanto aver luogo nelle posizioni del nucleo aromatico a più alta densità elettronica.

La distribuzione del tritio nelle molecole marcate derivanti da reazioni di tipo (6) risulta invece notevolmente diversa: la percentuale degli isomeri ottenuti nelle sostituzioni omolitiche del nucleo aromatico è nota soltanto in pochi casi, e per reazioni che hanno luogo in soluzione.

III. - IONIZZAZIONE ED ECCITAZIONE DI MOLECOLE ORGANICHE.

Nell'ipotesi *c*), molecole ionizzate od eccitate reagiscono con le molecole di tritio:



Per valutare l'importanza relativa dei meccanismi *b*) e *c*) occorre tenere presente, in primo luogo, la ripartizione dell'energia di decadimento del tritio tra il tritio molecolare e la sostanza organica presente nel sistema irradiato.

che si formano nel processo $T_2 (\beta^-) \text{He}^3 + T$. Tuttavia, un confronto tra la distribuzione ottenuta nei due casi appare possibile, in quanto prima di effettuare reazioni di marcatura, i nuclei di tritio devono comunque dissipare la maggior parte della loro energia cinetica,

Nella Tabella IV sono riportate, per le varie sostanze studiate, le percentuali di assorbimento dell'energia calcolate in base alla densità elettronica dei reattivi.

TABELLA IV.

Sostanza	Tens. vap.	Vol.	Moli	Densità elettronica composto	Densità elettro- nica T	Energia assorbita	
						% Sost.	% T
Toluolo	23,0	20,4	27,00	1350,0	11	99,2	0,8
Clorobenzolo .	8,5	25,4	13,00	754,0	12,1	98,4	1,6
Nitrobenzolo .	0,26	25,4	0,36	23,4	12,1	65,2	34,8
Anisolo	2,7	20,0	3,20	185,6	36,6	83,6	16,4
Fenolo	0,22	16,5	0,21	10,5	6,6	65,0	35,0
Etile benzoato .	0,05	10,0	0,029	2,3	39,2	5,6	94,4

Risulta dall'esame della tabella che, per irradiazioni effettuate nelle usuali condizioni, la ripartizione dell'energia tra il tritio e il composto organico varia entro limiti molto ampi a secondo della tensione di vapore del composto da marcare.

È da osservare inoltre che, in base ai rispettivi potenziali di ionizzazione (Tabella V) appare possibile un trasferimento di carica (e probabilmente di energia di eccitazione) dalle molecole ionizzate od eccitate di tritio a molecole organiche e non viceversa.

TABELLA V.

Sostanze	I (v)
Nitrobenzene	—
Clorobenzene	9,42
Toluene	9,23
Anisolo	8,90
Fenolo	9,00
H ₂	15,43

Per sostanze volatili, tenendo anche conto dei possibili trasferimenti di carica e di energia di eccitazione, risulta che dal punto di vista dell'energia

disponibile per la produzione di intermedi reattivi, meccanismi del tipo $c)$ appaiano favoriti.

Tuttavia, per ciò che riguarda la produzione di molecole marcate analoghe a quelle irradiate, è importante considerare le reazioni attraverso le quali questi intermedi, prodotti rispettivamente dalle molecole organiche e dal tritio per azione delle radiazioni, giungono a formare composti stabili.

FORMAZIONE DI SOTTOPRODOTTI RADIOATTIVI.

C'è da osservare che una parte delle molecole organiche ionizzate o eccitate può dissociarsi per dare prodotti aventi struttura diversa, in genere più semplice, di quella della sostanza irradiata.

Questo fenomeno è stato messo in evidenza da Wilzbach [9] per sostanze alifatiche come l'esano e il cicloesano aventi una stabilità relativamente bassa di fronte alle radiazioni, che producono molecole a peso molecolare minore, una piccola parte soltanto delle quali è marcata con tritio.

Anche in composti aromatici, nonostante la loro maggiore resistenza alla radiolisi, abbiamo messo in evidenza prodotti di degradazione.

In tutte le irradiazioni è stata rilevata per esempio, la formazione di benzolo marcato e di prodotti (radioattivi) di idrogenazione del nucleo.

Tutte queste reazioni (i cui prodotti finali sono sostanze marcate o no diverse da quelle di partenza) avvengono a partire da molecole organiche ionizzate od eccitate, formate attraverso meccanismi del tipo (III).

Per la produzione di specie marcate analoghe a quella irradiata può invece rivestire una certa importanza anche il meccanismo (II).

Infatti, anche nei casi in cui per la sua bassa concentrazione, il tritio assorbe una frazione molto modesta dell'energia di decadimento, gli ioni e gli atomi che prendono origine dalla ionizzazione ed eccitazione delle molecole di tritio hanno, una volta formati, una elevata probabilità di reagire con il composto aromatico, presente in alta concentrazione. Questa ipotesi appare plausibile da un punto di vista energetico, in quanto, assumendo il valore $G=18$ come limite superiore per la produzione di T dal tritio molecolare, risulta (Tabella III) che, tenendo conto della percentuale di energia assorbita dal tritio, gli atomi T prodotti dalla radiolisi sono ancora in largo eccesso rispetto al numero delle molecole marcate formatesi.

Appare pertanto possibile che, nelle irradiazioni effettuate seguendo la tecnica generalmente adottata per la preparazione di composti marcati (adoperando cioè gas tritio in presenza di un eccesso del composto organico), la formazione di molecole marcate avvenga con entrambi i meccanismi II e III; la loro importanza relativa dipende dalla percentuale dell'energia di decadimento assorbita rispettivamente dal tritio e dalla sostanza organica, cioè, in definitiva dalla tensione di vapore del composto da marcare.

Un chiarimento del meccanismo delle reazioni di marcatura per scambio con tritio gassoso è da attendersi dalla cinetica di irradiazioni effettuate in fase omogenea.

Gli Autori intendono esprimere la loro riconoscenza al prof. G. Giacomello per averli guidati nel corso della presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] K. E. WILZBACH, « J. Am. Chem. Soc. », **79**, 1013 (1957).
- [2] F. CACACE, A. GUARINO, G. MONTEFINALE, E. POSSAGNO, « Int. Journ. Appl. Rad. and Isot. » (In corso di stampa).
- [3] B. ALIPRANDI, F. CACACE, L. CIERI, « Ricerca Scient. », **30**, 30 (1960).
- [4] F. CACACE, INAM-UL-HAQ, « Science », **126**, 732 (1960).
- [5] F. CACACE, A. GUARINO, G. MONTEFINALE, E. POSSAGNO, loc. cit.
- [6] O. STARKE, « Berichte », **431**, 673 (1910).
- [7] G. BACHARACH, « J. Am. Chem. Soc. », **49**, 1526 (1927).
- [8] K. E. WILZBACH, W. S. BROWN, L. KAPLAN, « Science », **118**, 522 (1953).
- [9] K. E. WILZBACH, P. RIESZ, « J. Phys. Chem. », **62**, 6 (1958).
- [10] M. ZIFFERERO, « Energia Nucleare », **4**, 479 (1957).

Geologia. — *Il Cretaceo subbrianzone* dell'alta Val Grande (Alpi Marittime)^(*). Nota di LILIANA ZAPPI, presentata ^(**) dal Socio G.B. DAL PIAZ.

Questa Nota riferisce i risultati preliminari dello studio dei terreni cretacei affioranti sul fianco sinistro dell'alta Val Grande, affluente di sinistra del Vermenagna, nelle Alpi Marittime. Dal punto di vista tettonico questi terreni appartengono all'« Unità del Colle di Tenda l. s. » di M. Lanteaume [4] e si collegano con il « Complesso II » identificato nella dorsale tra la Stura ed il Gesso da R. Malaroda [5]. Non essendo ancora ultimato il rilevamento della zona, sono più particolarmente oggetto di questa prima Nota i terreni cretacei dell'area compresa tra Pallanfré, il M. Bussaia ed il Vallone Piocchia ⁽¹⁾.

Per quanto riguarda i lavori precedenti relativi a tale zona, ha una certa importanza solo lo studio di S. Franchi [3] sul Tortonico e sul Cretaceo delle Alpi Marittime in cui si trovano alcune osservazioni sull'area in esame, raccordata con le zone limitrofe. Secondo il predetto Autore i calcari marnosi a Belemniti, che poggiano sui calcari marmorei giuresi, rappresenterebbero solo la parte inferiore del Cretaceo; questi materiali a loro volta « sopportano il Nummulitico a *Nummulites perforata* ». Negli strati immediatamente sopra ai calcari giuresi, presso Tetti Monfranco, il Franchi ha rinvenuto alcune Belemniti del genere *Duvalia*; tali calcari rappresenterebbero, quindi, sempre secondo il Franchi, il Neocomiano.

Per il presente studio sono state esaminate una cinquantina di sezioni sottili, essenzialmente appartenenti ai materiali cretacei, alcune, invece, relative ai terreni limitrofi più antichi e più recenti.

Nell'area studiata i terreni cretacei fanno parte di una ondulazione anticlinale secondaria che si sviluppa sulla sinistra della Val Grande da Tetti Baro a Tetti Cucet e che scompare ai Doni sotto le puddinghe luteziane. Essi sono inoltre presenti in una sottile fascia che si può seguire sul fianco destro del Vallone Piocchia fino alla cresta spartiacque tra questo vallone e le valli dirette verso Roaschia. Tale fascia, secondo quanto è segnato dal foglio Boves della Carta Geologica d'Italia alla scala 1 : 100.000, si riduce moltissimo verso NW, fino a scomparire per la presenza di una grande superficie di scorrimento che dalla Rocca Vanciarampi giunge fino al Gesso (Franchi [3]).

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia dell'Università di Torino con l'aiuto finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) La zona è compresa nel foglio 91 (Boves) della Carta Geologica d'Italia alla scala 1 : 100.000 e nella tavoletta topografica IV SW (Limone Piemonte) alla scala 1 : 25.000.

Nelle località studiate, i materiali attribuiti al Cretaceo poggiano su dei calcari compatti grigi, talora rosati, appartenenti al Malm. Direttamente sopra questi calcari, con brusco cambiamento litologico, la serie cretacea ha inizio con dei calcari encrinetici ricchi di Belemniti, di norma suddivise in tronconi dalle azioni tettoniche, sporgenti sulla superficie esposta della roccia, perché parzialmente silicizzate. In questi calcari furono pure rinvenuti rarissimi frammenti di Ammoniti e Coralli non classificabili. I resti di Echinodermi rendono la roccia ben distinguibile anche sul terreno; essendo in calcite spatica sono, infatti, chiaramente visibili sia sulle superfici esposte che sul taglio fresco. Segue una serie di calcari scistosi, neri sulla frattura fresca, grigi sulla superficie esposta, con rare Belemniti non tronconate, che hanno offerto una fauna a *Globotruncana* di tipo cenomaniaco.

A questi materiali sono sovrapposti dei calcari, a luoghi con frequenti noduli di selce, che nella parte più alta della serie si presentano sotto forma di calcari in placchette molto irregolari, con intercalazioni di bancate anche molto compatte. Sono caratterizzati dall'associazione di *Globotruncane* e di *Inoceramus*. In successione stratigrafica fanno seguito, infine, dei calcari arenacei, che a loro volta appaiono ricoperti dalle puddinghe luteziane a grossi ciottoli di rocce cristalline⁽²⁾.

L'analisi petrografica microscopica ha permesso di distinguere, entro alle rocce cretacee, quattro diversi tipi litologici⁽³⁾ che verranno più avanti dettagliatamente descritti e che, dall'alto in basso sono i seguenti:

4° calcari arenacei con granuli anche di grandi dimensioni sia di rocce calcaree che di rocce silicatiche e rari fossili;

3° calcari a pasta calcitica fine ed argillosa, con *Globotruncana*, prismi di *Inoceramus* e, talora *Pithonella*;

2° calcari con rare piastre di Echinodermi e con frequenti Foraminiferi, talora con ciottoletti di rocce calcaree;

1° calcari encrinetici ed encriniti a Belemniti, a luoghi con noduli di selce chiara.

(2) Il foglio Boves della Carta Geologica d'Italia alla scala 1 : 100.000, non segnala queste puddinghe nell'area in questione, benché più a NW le distingua dagli altri terreni eocenici. Il Franchi non fa menzione di queste caratteristiche rocce per la nostra zona neppure nel suo studio sul Titonico e Cretaceo delle Alpi Marittime. Le puddinghe luteziane sono invece conosciute in zone più sudorientali (S. Franchi & D. Zaccagna [6]; A. Faure-Muret, P. Fallot & M. Lanteaume [2]) e più nordoccidentali (S. Franchi [3]; R. Malaroda [5]). L'accertamento della loro presenza nell'area studiata consente quindi di raccordare le precedenti segnalazioni stabilendo l'estensione pressoché continua di questa facies dall'alta Val Roia alla Valle Stura di Demonte.

(3) In tutte le rocce calcaree qui elencate sono presenti pirite, ematite e limonite. La pirite, per lo più fortemente alterata, si rinviene sia sotto forma di noduli, anche di alcuni centimetri di diametro, che sotto forma di esaedri o di granuli sparsi. L'ematite è anche essa molto diffusa in granuli e come goccioline sparse o localizzate, talvolta, nelle camere dei Foraminiferi.

I calcari encrinetici del primo tipo passano talora a vere e proprie encrinetiti. Vi abbondano, infatti, le piastre di Echinodermi, di varia forma e dimensioni, in cui abbastanza di frequente si osserva ancora la caratteristica cribratura: talora si distingue qualche sezione di colonnare di Crinoide, mentre sono forse presenti anche piastre di Asteroidi o Ofiroidi. Oltre a questi resti e alle Belemniti si osservano anche alcuni Foraminiferi (in ordine di frequenza; *Textularia*, *Ammodiscus* (?), *Rotaliidae*, *Bolivina* e *Globigerina* (?)), Radiolari calcitizzati e altri microrganismi, a guscio calcitico cavo, di forma circolare e di incerta appartenenza («Lagena») ⁽⁴⁾. Si sono pure rinvenuti rarissimi Tintinnidi, perlopiù non ben conservati. I calcari encrinetici e le encrinetiti, oltre a qualche nodulo di selce, contengono sempre, più o meno frequenti, piccole plaghe di opale, distinguibili all'osservazione microscopica. Il quarzo non è mai molto abbondante.

Agli effetti della determinazione cronologica sono da tenere presenti i fatti seguenti. Delle Globigerine, la cui presenza permetterebbe di escludere un'età giurese, non è però sicuramente documentabile l'esistenza in queste rocce. Il rinvenimento di *Calpionella elliptica* Cadisch non è di alcun aiuto, in quanto essa passa il limite Giurese-Cretaceo, trovandosi sia nel Titonico che nel Cretaceo inferiore. La somiglianza di un esemplare di *Tintinnidae* con la *Tintinnopsella carpathica* (Murg. & Fil.), caratteristica del Neocomiano, non è d'altro canto certa.

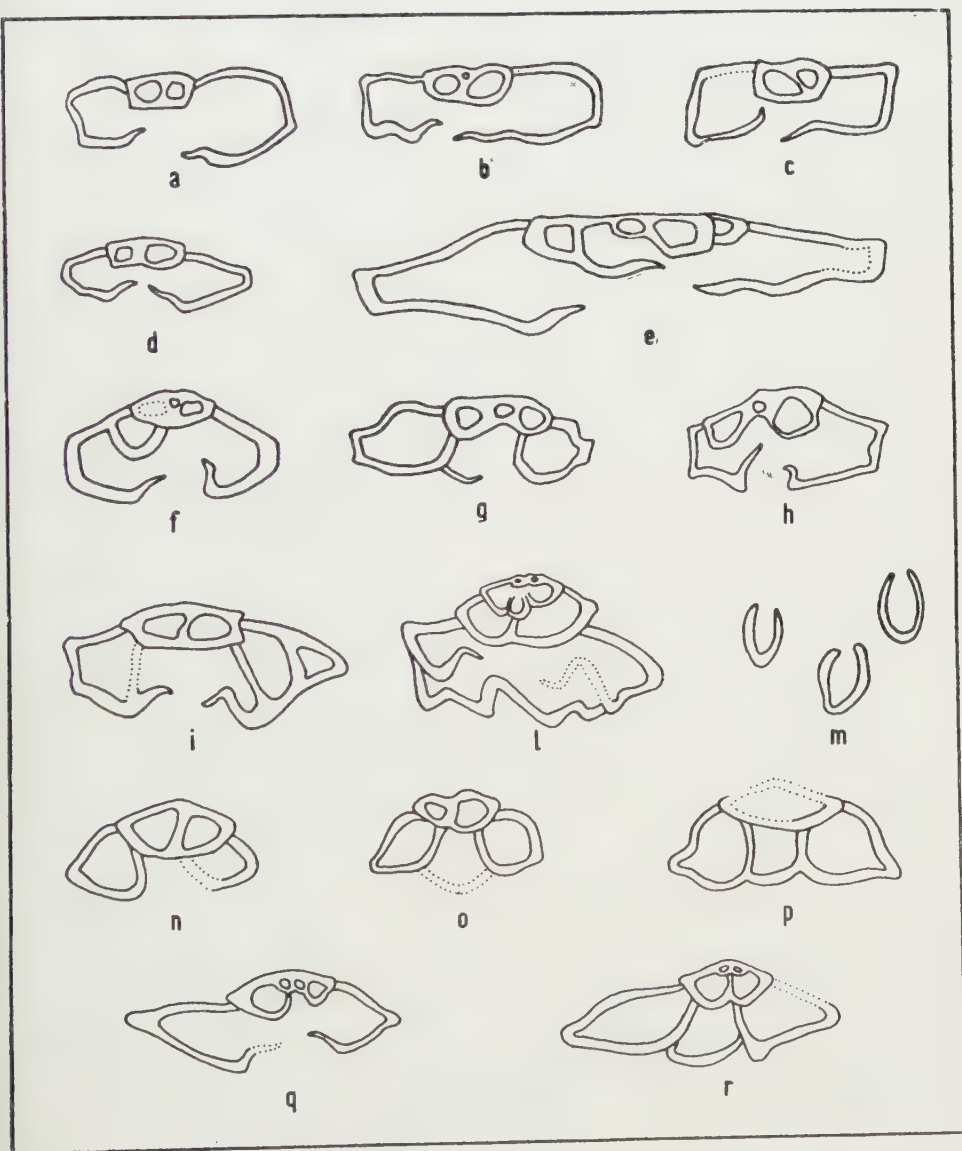
In definitiva sembra, però, più probabile che i calcari encrinetici e le encrinetiti del primo tipo siano del *Cretaceo inferiore*. È sperabile che, in seguito, il rinvenimento di altri Tintinnidi, meglio conservati, consenta di risolvere i dubbi che ancora permangono a questo proposito.

Il secondo tipo litologico è scarsamente rappresentato nella zona in questione. Differisce dal precedente esclusivamente per la presenza di granuli e ciottolotti calcarei, la scarsità delle plaghe selcifere, la minor ricchezza in frammenti di Echinodermi, e la presenza di un maggior numero di Foraminiferi che sembrano peraltro non differenziabili da quelli delle rocce del primo tipo. Dal punto di vista cronologico i fossili di questi materiali non danno indicazioni più precise di quelle più sopra accennate.

Il terzo tipo di rocce, in cui macroscopicamente si notano, a luoghi, rare Belemniti non tronconate, è rappresentato da calcari a pasta calcitica fine o piccola, con impurità argillose e carboniose, caratterizzati dall'associazione di *Globotruncana* e *Inoceramus*, talvolta accompagnati da *Pithonella ovalis* (Kaufmann) (fig. 1 m). Oltre ai predetti fossili si rinvencono pure probabili Radiolari del tutto calcitizzati e alcuni Foraminiferi (*Textularia*, *Bolivina*, *Anomalina* e altri non determinabili). Lo stato di conservazione delle Globotruncane non è quasi mai soddisfacente; questi microfossili, che tal-

(4) Cfr. CUVILLER, *Stratigraphic correlations by microfacies in western Aquitaine*, Brill, Leiden, t. 59, f. 1 (1956).

volta sono stirati e deformati, raramente conservano il guscio calcitico originario, in generale sono o in calcite ricristallizzata o silicizzati parzialmente e anche totalmente. Tutti i calcari raggruppati nel terzo tipo sono più o meno ricchi di prismi di *Inoceramus*, che si rinvengono sia a gruppi che isolati. I frammenti di *Inoceramus*, spesso in parte silicizzati, formano delle zone in



Figg. 1 a, b, c, g: *Globotruncana lapparenti* Brotzen; figg. 1 d, f: *Glb. lapparenti* Brotzen angusticarinata Gandolfi; fig. 1 e: *Glb. lapparenti* Brotzen coronatu Bolli; fig. 1 h: *Glb. lapparenti* Brotzen tricarinata (Quereau); fig. 1 i: *Glb. cfr. renzi* Gandolfi; fig. 1 l: *Glb. cfr. sigali* Reichel; figg. 1 n, p: *Rotalipora cfr. cushmani* (Morrow); fig. 1 o: *Rtp. cushmani* (Morrow); figg. 1 q, r: *Rtp. appenninica* (O. Renz). Tutte $\times 70$. Fig. 1 m: *Pithonella ovalis* (Kaufmann), $\times 145$.

rilievo sulla superficie esposta della roccia, ove danno luogo a curiose, caratteristiche, figure concentriche.

I minerali detritici sono scarsi o assenti; quando esistono si tratta di laminette di muscovite, di biotite decolorata e di clorite. Tra i minerali autigeni prevale il quarzo; si possono anche osservare localmente rari e piccoli individui di plagioclasio e, talora, sericite e clorite, specialmente lungo le superfici stilolitiche. Il problema dell'età dei materiali di questo terzo tipo, in cui è stato possibile determinare varie specie di *Globotruncana*, sarà trattato in dettaglio nella parte finale di questa Nota.

Il quarto tipo litologico considerato è rappresentato da calcari arenacci, a percentuale detritica variabile; vi si rinvencono frequenti granuli di porfido quarzifero, in prevalenza costituiti da sola pasta fondamentale porfirica, e rari granuli di quarzite e di materiali calcarei. Vi sono inoltre molti granuli detritici formati da singoli minerali; fra questi, frequenti, il quarzo, talora con le caratteristiche corrosioni dei fenocristalli dei porfidi, ed i plagioclasii, quasi sempre a sericitizzazione molto avanzata; abbastanza rari invece clorite, biotite, muscovite, e rarissima la tormalina. Attorno ai granuli di materiali detritici si notano spesso le caratteristiche « ombre di pressione ». Scarsi sono in queste rocce i minerali autigeni rappresentati in linea di massima da quarzo, sericite e clorite. La parte organica è formata quasi totalmente da prismi di *Inoceramus*, raramente associati a *Globotruncane* silicizzate.

Un aspetto particolare presenta un calcare arenaceo con abbondanti *Microcodium*, nel quale i granuli, i rari Orbitoidi e Litotamni sono rivestiti da sottili incrostazioni calcitiche; si tratta di un materiale rinvenuto sul fianco sinistro del Vallone Piocchia sopra i Doni.

Manca, per ora, ogni elemento per una datazione precisa dei materiali del quarto tipo che, comunque, con ogni probabilità è ancora senoniana (presenza di prismi di *Inoceramus*, di rare *Globotruncane* ed assenza di fossili tipicamente terziari).

La relativa abbondanza di *Globotruncane* nei calcari del terzo tipo si presta alle seguenti più dettagliate considerazioni.

L'associazione *Rotalipora appenninica*-*Rtp. cushmani* che si trova nei livelli più bassi dei calcari a *Globotruncana* del terzo tipo, sembra confermare la presenza del Cenomaniano superiore. La *Rtp. appenninica* (O. Renz) (figg. 1 q, r) è infatti considerata dagli Autori più recenti (Gandolfi [9]; Mor-nod [11]; Bolli ⁽⁵⁾) esclusiva del Cenomaniano. La *Rtp. cushmani* (Morrow) (figg. 1 n, o, p), secondo Brönniman & Brown [7], dal Cenomaniano superiore giunge fino al Coniaciano; sembra, però, che nella regione alpina questa

(5) H. M. BOLLI, *The genera Praeglobotruncana, Rotalipora, Globotruncana and Abathomphalus in the Upper Cretaceous of Trinidad*, B.W.I., « Bull. U. S. Nat. Mus. », 215, 52-53 (1957).

specie e quelle passate in sinonimia (vedi *Globotruncana alpina* Bolli e *Rtp. turonica* Brotzen), siano particolarmente frequenti nel Cenomaniano superiore e nel Turoniano inferiore.

Subito sopra i materiali con la suddetta associazione, compaiono le Globotruncane del gruppo *lapparenti*. Si sono potute distinguere la *Globotruncana lapparenti* Brotzen (figg. 1 a, b, c, g), la *Glb. lapparenti* Brotzen *coronata* Bolli (fig. 1 e), la *Glb. lapparenti* Brotzen *tricarinata* (Quereau) (fig. 1 h) e la *Glb. lapparenti* Brotzen *angusticarinata* Gandolfi (figg. 1 d, f). Qualche esemplare di *Glb. lapparenti* con camere più rigonfie è molto simile alla *Glb. lapparenti* Brotzen *bulloides* Vogler. Accanto alle prime Globotruncane del gruppo *lapparenti* si trova anche qualche forma di tipo turoniano. Alcune di esse ricordano la *Rtp. cushmani* (Morrow); altre, bicarinate nei giri più interni e unicarinate in quelli più esterni, la *Glb. renzi* Gandolfi (fig. 1 i), ed altre ancora la *Globotruncana sigali* Reichel (fig. 1 l), che, secondo il Gandolfi [9], non oltrepassa il Turoniano.

In base a questi primi risultati, oltre a distinguere nei terreni cretacei del Subbrianzone dell'alta Val Grande almeno quattro distinte litofacies, si può ritenere dimostrata con certezza la presenza in essi del *Cenomaniano superiore* e del *Turoniano* rappresentati entro la litofacies del tipo terzo.

Data la monotomia delle forme (solo Globotruncane del gruppo *lapparenti*), l'assenza di specie a distribuzione stratigrafica più limitata, e la mancanza di forme alte del tipo *arca*, *stuarti*, *elevata*, ecc. . . , non è possibile porre con precisione il limite cronologico superiore della suddetta litofacies, benché si possano escludere i piani alti del *Senoniano*. Con ogni probabilità ancora senoniani sono i calcari arenacei descritti come litofacies del tipo quarto, mentre ancor più incerta ed imprecisa risulta l'età delle litofacies del tipo primo e secondo, certamente più antiche e molto probabilmente rappresentanti il *Cretaceo inferiore*.

BIBLIOGRAFIA REGIONALE.

- [1] FALLOT P. & LANTEAUME M., *Le Col de Tende et le Bassin du Rio Freddo*. [Feuilles du Boréon (partie B), Viève et Tende au 50.000°], « Bull. Carte Géol. France », 53, 45-75 (1955).
- [2] FAURE-MURET A., FALLOT P. & LANTEAUME M., *Sur les conglomérats lutétiens de la région de Tende et de la Brigue (H^{te}-Roya)*, « Compt. Rend. Ac. Sc. », 244, 1977-1982 (1957).
- [3] FRANCHI S., *Contribuzione allo studio del Titonico e del Cretaceo nelle Alpi Marittime italiane*, « Boll. R. Com. Geol. It. », 25, 31-83, t. 2 (1894).
- [4] LANTEAUME M., *Schéma structural des Alpes Maritimes franco-italiennes*, « Bull. Soc. Géol. Fr. », ser. 6, 8, 651-674, t. 1, 4 ff. n. t. (1958).
- [5] MALARODA R., *Studi geologici sulla dorsale montuosa compresa tra le bassi valli della Stura di Demonte e del Gesso (Alpi Marittime)*, « Mem. Ist. Geol. Min. Univ. Padova », 20, 1-130, tt. 1-13, 1 carta geol. (1957).
- [6] *Carta Geologica d'Italia* alla scala 1 : 100.000, Foglio 91: Boves (rilevamenti D. ZACCAGNA e S. FRANCHI). R. Ufficio Geologico (1934).

BIBLIOGRAFIA PALEONTOLOGICA (*).

- [7] BRONNIMAN P. & BROWN N. K., *Taxonomy of the Globotruncanidae*, « Ecl. Geol. Helv. », 48, 503-561, tt. 20-24, 24 ff. n. t. (1955).
- [8] GANDOLFI R., *Ricerche micropaleontologiche e stratigrafiche sulla Scaglia e sul Flysch cretacici dei dintorni di Balerna (Canton Ticino)*, « Mem. Riv. It. Pal. », 4, 1-160, tt. 1-14, 49 ff. n. t. (1942).
- [9] GANDOLFI R., *The Genus Globotruncana in Northeastern Colombia*, « Bull. Am. Pal. », 36, 1-118, tt. 1-10 (1955).
- [10] HAGN H. & ZEIL W., *Globotruncanen aus dem Ober-Cenoman und Unter-Turon der Bayerischen Alpen*, « Ecl. Geol. Helv. », 47, 1-60, tt. 1-7, 3 ff. n. t., 1 tabella (1954).
- [11] MORNOD L., *Les Globorutilidés du Crétacé supérieur du Montsalvens (Préalpes fribourgeoises)*, « Ecl. Geol. Helv. », 42, 573-596, t. 15, 14 ff. n. t. (1949).
- [12] REICHEL M., *Observations sur les Globotruncana du gisement de la Breggia (Tessin)*, « Ecl. Geol. Helv. », 42, 596-617, tt. 16-17, ff. n. t. 1-6 (1949).
- [13] RENZ O., *Stratigraphische und mikropalaeontologische Untersuchung der Scaglia (Obere Kreide-Tertiär) im zentralen Apennin*, « Ecl. Geol. Helv. », 29, 1-149, tt. 1-15, 14 ff. n. t. (1936).

(*) Per la determinazione delle Globotruncane sono state consultate altre opere, oltre a quelle qui elencate.

Petrografia. — *La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso*^(*). — Nota III. *Le rocce femiche*, Nota di EZIO CALLEGARI e ALESSANDRO MONESE, presentata ^(**) dal Socio A. BIANCHI.

Per completare lo studio della distribuzione degli alcali nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso, da noi intrapreso in precedenti lavori⁽¹⁾ dedicati essenzialmente alle masse sialiche, abbiamo preso in considerazione anche rocce femiche pretriassiche di tipo anfibolitico che, pur essendo nettamente subordinate per estensione a quelle sialiche, compaiono tuttavia in lembi di una certa importanza ben localizzati nel massiccio.

I principali affioramenti di queste rocce femiche sono quelli della media Valle dell'Orco (fra il Vallone del Roc e del Ciamousseretto), della Valnontey e della Valeille già segnalati da vari Autori⁽²⁾.

I campioni da noi analizzati comprendono rocce provenienti, oltre che dalle succitate località, anche dalla Valle del Piantonetto (zona della diga di Piantellessio), e dall'alta Valle dell'Orco (Lago Agnel).

Le determinazioni sono state eseguite in doppio applicando il metodo fotometrico di fiamma (errore sperimentale massimo $\pm 0,05\%$ assoluto).

Desideriamo esprimere il nostro ringraziamento ai professori A. Bianchi e Gb. Dal Piaz che hanno messo gentilmente a nostra disposizione il materiale da loro raccolto nel corso di un ciclo di ricerche geologico-petrografiche nel Gran Paradiso, compiuto negli anni 1957-1959, al quale ha partecipato anche uno degli scriventi.

Per le località citate nella presente Nota facciamo riferimento alla cartina contenuta nella Nota I di queste serie di ricerche.

RISULTATI SPERIMENTALI.

A. — *Rocce femiche della media Valle dell'Orco a monte di Noasca.*

1) Anfibolite compatta, minuta, epidotico-granatifera a biotite ed albite (confluenza del Vallone del Roc in Valle dell'Orco).

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Padova, e compreso nel programma di studi sul «Cristallino delle Alpi» condotto sotto gli auspicii del C.N.R. e del C.N.R.N.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(1) E. CALLEGARI e A. MONESE, *La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso*. Nota I «Rend. Accad. Naz. Lincei», vol. XXVII, pp. 60-70; ID., «Rend. Accad. Naz. Lincei», Nota II, vol. XXVII, pp. 131-135.

(2) R. MICHEL, *Les Schistes Cristallins des Massifs du Grand Paradis et de Sesia-Lanzo (Alpes Franco-Italiennes)*, «Sciences de la Terre», vol. I, nn. 3-4, Nancy 1953, con una cartina geologica alla scala 1:100.000; E. MATTIROLO, V. NOVARESE, S. FRANCHI, A. STELLA, Foglio 41 «Gran Paradiso» della Carta Geologica d'Italia, 1:100.000; 1890-1910, ristampa 1959.

Sez. G. P. 130⁽³⁾.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,45\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,71\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 7,43$.

2) Anfibolite compatta epidotico-granatifera a titanite con due generazioni di anfibolo (confluenza del Vallone del Roc in Valle dell'Orco).

Sez. G. P. 134.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,69\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,09\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 59,50$.

B. - *Rocce femiche dell'alta Valle del Piantonetto*.

3) Anfibolite minuta biotitica ad albite, con titanite e granato accessori (presso la diga di Piantellessio, versante sinistro).

Sez. G. P. 6.

$\text{Na}_2\text{O} = 2,66\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,58\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2,55$.

4) Anfibolite minuta biotitico-granatifera (presso la diga di Piantellessio, versante sinistro).

Sez. G. P. 46.

$\text{Na}_2\text{O} = 2,43\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,52\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2,43$.

C. - *Rocce femiche dell'alta Valle dell'Orco*.

5) Anfibolite minuta, scistoso-zonata, biotitico-epidotica a clorite, albite e granato (fra il Lago Agnel e il Colle del Nivolet).

Sez. G. P. 18.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,71\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,90\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 6,24$.

D. - *Rocce femiche della Valnontey*.

6) Anfibolite gneissica biotitico-granatifera ad albite ed epidoto; letti femici degli gneiss zonati (versante destro, di fronte allo sbocco del Rio Lauzon).

Sez. G. P. 143 a.

$\text{Na}_2\text{O} = 5,17\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,07\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 7,32$.

7) Anfibolite compatta biotitico-granatifera ad epidoto e titanite (versante destro di fronte allo sbocco del Rio Lauzon).

Sez. G. P. 144.

$\text{Na}_2\text{O} = 4,06\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,96\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 3,15$.

8) Anfibolite minuta cloritica ad albite, con epidoto e titanite (versante destro, di fronte allo sbocco del Rio Lauzon).

Sez. G. P. 145.

$\text{Na}_2\text{O} = 4,15\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,06\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 5,92$.

E. - *Rocce femiche della Valeille*.

9) Anfibolite minuta biotitico-granatifera ad albite (1 Km a monte di Alpe Cheleret, versante sinistro).

(3) Sezioni sottili della serie « Gran Paradiso » (G. P.) esistenti nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Padova.

Sez. G. P. 167.

$\text{Na}_2\text{O} = 5,13\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,75\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 10,35$.

10) Gneiss anfibolico-albitico-granatifero a due miche, con clorite (700 m a monte di Alpe Cheleret, versante sinistro).

Sez. G. P. 154.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,13\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,46\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 3,26$.

11) Anfibolite minuta granatifera a biotite ed albite (500 m a monte di Alpe Cheleret, versante sinistro).

Sez. G. P. 151.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,80\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,72\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 3,35$.

12) Anfibolite gneissica granatifera ad albite, con epidoto, clorite e titanite accessoria (500 m a monte di Alpe Cheleret, versante sinistro).

Sez. G. P. 152.

$\text{Na}_2\text{O} = 4,00\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,37\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 16,54$.

13) Anfibolite scistosa biotitico-cloritico-granatifera ad albite (sotto Alpe Cheleret, versante sinistro).

Sez. G. P. 159.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,11\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,78\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2,66$.

14) Anfibolite gneissica minuta ad albite, granato e clorite (a Sud di Lillaz, versante sinistro).

Sez. G. P. 162.

$\text{Na}_2\text{O} = 3,90\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,30\%$; Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 19,66$.

COMMENTO DEI RISULTATI.

In tutte le rocce analizzate il contenuto di Na_2O si mantiene abbastanza elevato: $3,74\%$ Na_2O come media di 14 determinazioni (vedi Tabella I).

TABELLA I.

Contenuto medio di alcali nelle anfiboliti del Gran Paradiso.

X		s^2		s	
Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O
3,74	1,09	0,6218	0,3563	0,79	0,60

\bar{X} = media aritmetica delle determinazioni.

$s^2 = \frac{\sum d^2}{n-1}$ ove d = deviazione delle singole misure dalla media.

n = numero delle determinazioni.

$s = \sqrt{s^2}$ = deviazione standard delle singole misure dalla media.

Lo scarto rispetto a tale valore medio è abbastanza sensibile (deviazione standard $s = 0,79$). I contenuti più bassi in sodio si sono riscontrati nelle due rocce dell'alta Valle del Piantonetto (2,66 % e 2,43 % Na_2O), quelli più elevati nelle rocce femiche della Valnontey ove il valore, nelle tre rocce analizzate, supera il 4,00 % in Na_2O .

Il contenuto medio di K_2O nelle rocce analizzate è di 1,09 % ma, rispetto a tale valore, si hanno degli scarti molto forti (deviazione standard $s = 0,60$). I valori minimi si sono trovati in una anfibolite raccolta nel Vallone del Roc ($\text{K}_2\text{O} = 0,09$ %) e in due anfiboliti della Valleille ($\text{K}_2\text{O} = 0,30$ e 0,37 %); i valori massimi in una anfibolite biotitico-granatifera ad epidoto della Valnontey ($\text{K}_2\text{O} = 1,96$ %).

Non si può dire che esistano delle differenze nel contenuto di sodio e di potassio legate particolarmente alla posizione centrale o periferica delle masse basiche nel massiccio del Gran Paradiso.

Se è vero infatti che il contenuto di Na_2O nelle rocce della Valle del Piantonetto è relativamente basso (2,55 % di Na_2O come media di due analisi) è altrettanto vero che le rocce del Vallone del Roc, localizzate nella parte centrale del Massiccio, hanno un contenuto di sodio (3,57 % di Na_2O come media di due analisi) che si approssima molto al valore medio (3,74 % Na_2O) trovato per l'intero gruppo.

Abbiamo potuto altresì rilevare che per rocce affioranti in una stessa zona il contenuto di sodio e di potassio non si mantiene costante ma è soggetto a variazioni del tutto simili a quelle riscontrate per l'intero gruppo di rocce femiche analizzate. Un esempio ci è fornito dalle anfiboliti della Valeille (vedi Tabella II). Il contenuto medio in sodio ($\text{Na}_2\text{O} = 3,85$ % nelle sei rocce analizzate) è all'incirca eguale a quello dell'intero gruppo (3,74 % Na_2O). La deviazione standard per le sole rocce della Valeille ($s = 0,74$) è molto simile alla deviazione standard dell'intero gruppo ($s = 0,79$).

TABELLA II.

Contenuto medio di alcali nelle anfiboliti della Valeille.

\bar{X}		s^2		s	
Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O
3,85	1,06	0,5464	0,4528	0,74	0,67

Analoghe considerazioni si possono fare per il contenuto di potassio: $\text{K}_2\text{O} = 1,06$ % come valore medio per le rocce della Valeille (deviazione standard $s = 0,67$); $\text{K}_2\text{O} = 1,09$ % come valore medio per l'intero gruppo ($s = 0,60$).

In tutte le rocce analizzate il rapporto molecolare $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ è maggiore di 2,4; il valore medio è 10,74 (vedi Tabella III).

Rispetto a tale valore medio si hanno degli scostamenti molto forti ($s=15,00$). Gli scarti maggiori dalla media si sono osservati in un tipo particolare di anfibolite del Vallone del Roc (Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 59,50$) e nelle due anfiboliti dell'alta Valle del Piantonetto (Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2,43$ e $2,55$).

TABELLA III.

Rapporto molecolare medio $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nelle anfiboliti del Gran Paradiso.

Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	s^2	s
10,74	225,1246	15,00 (*)

(*) Su questo elevato valore delle deviazioni standard ha notevole influenza l'eccezionale valore del rapporto molecolare della anfibolite compatta n. 2 che rappresenta una facies particolare e limitata del Vallone del Roc.

Queste variazioni si riscontrano anche in seno a rocce provenienti dalla stessa località come si può vedere dall'esame dei valori del rapporto molecolare nelle rocce basiche della Valeille (vedi Tabella IV); il rapporto molecolare medio (9,30) di queste rocce si avvicina a quello dell'intero gruppo (10,74), presentando, analogamente a questo, una forte deviazione dal valore medio ($s = 7,44$). Si passa infatti da valori del rapporto molecolare di 2,66 a valori di 19,66.

TABELLA IV.

Rapporto molecolare medio $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ nelle anfiboliti della Valeille.

Rapp. Mol. $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	s^2	s
9,30	55,3647	7,44

In sostanza possiamo dire che il gruppo delle anfiboliti da noi analizzate si può considerare eterogeneo per quanto riguarda il contenuto in alcali, come risulta chiaramente dall'esame dei coefficienti di variazione.

Il gruppo tuttavia presenta alcune caratteristiche: il rapporto molecolare è sempre a favore del sodio avendosi dei rapporti $\geq 2,43$ (valore medio del rapporto molecolare $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 10,74$); il contenuto in Na_2O è abbastanza elevato essendo risultato sempre maggiore di 2,4 % (valore medio $\text{Na}_2\text{O} = 3,74$ %) mentre il contenuto in K_2O si mantiene su valori piuttosto bassi, essendo il valore massimo da noi riscontrato = 1,96 % K_2O ma osservandosi un valore medio di 1,09 % K_2O .

Le nostre conclusioni non s'accordano con i risultati dell'analisi chimica compiuta da C. Rouger su una anfibolite a biotite del Vallone del Roc, scelta da R. Michel (op. cit., pp. 144-146) a rappresentare le anfiboliti della predetta località. In tale analisi (op. cit., p. 145) si ha $\text{Na}_2\text{O} = 0,38\%$, $\text{K}_2\text{O} = 1,52\%$ ed un rapporto molecolare $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0,38$.

Questi dati sono in forte contrasto con quelli da noi trovati su due anfiboliti del Vallone del Roc, nelle quali abbiamo determinato rispettivamente $3,45$ e $3,69\%$ Na_2O e $0,71$ e $0,09\%$ K_2O .

Tenendo poi in debita considerazione la stretta analogia esistente tra le rocce da noi scelte a rappresentare sia le anfiboliti del Vallone del Roc e sia l'intero gruppo delle anfiboliti da noi analizzate, dobbiamo concludere che i dati offerti da R. Michel e C. Rouger (op. cit., p. 145) non possono essere accettati per trarne deduzioni di carattere locale e generale.

Lo scarso contenuto in sodio, risultante dall'analisi predetta di C. Rouger, secondo R. Michel confermerebbe, per queste anfiboliti, l'ipotesi di una origine sedimentaria e di una notevole refrattarietà al metasomatismo sodico tardivo (alpino) assunto dall'Autore stesso a base della sua interpretazione petrogenetica del Massiccio del Gran Paradiso.

Sulla scorta delle nostre analisi viene automaticamente a cadere il sostegno che R. Michel invoca a conferma delle sue conclusioni, rappresentando semmai un notevole ostacolo alla loro accettazione.

Paleontologia. — *Nuova specie di Bolivina nel Tortoniano del Veneto* (*). Nota di FRANCA PROTO DECIMA, presentata (**) dal Socio GB. DAL PIAZ.

Nel 1953 pubblicai una breve Nota sulle microfaune di alcuni livelli miocenici del Trevigiano occidentale. Fra le forme da me rinvenute, in due campioni del Tortoniano, figurava, con molta ricchezza di esemplari, una *Bolivina* che allora indicai come *Bolivina* sp. non avendo trovato nessuna specie con cui poterla identificare.

Avendo ora riesaminato un gran numero di esemplari della forma suddetta credo opportuno istituire una nuova specie, per la quale propongo il nome di *Bolivina ferasini* in omaggio alla memoria dell'indimenticabile amico e collega dott. Francesco Ferasin tragicamente scomparso nell'ottobre 1958.

Ringrazio vivamente il prof. Gb. Dal Piaz, Direttore dell'Istituto di Geologia dell'Università di Padova, per l'interessamento dimostrato al mio lavoro.

Ringrazio pure il prof. Enrico di Napoli Alliata, che mi consigliò di studiare questa forma quando gliela feci esaminare nel 1953, ed esprimo la mia gratitudine alla Signora prof. Eugenia Montanaro Gallitelli per i consigli datimi.

Bolivina ferasini n. sp.

Guscio con 8-12 coppie di camere, generalmente appuntito ed allargantesi regolarmente fino a raggiungere il massimo in corrispondenza all'ultimo o al penultimo paio di camere, con un rapporto medio lunghezza-larghezza di 1,7. Forma piuttosto compressa, ma presentante sempre un più o meno brusco ispessimento lungo la linea mediana che in alcuni esemplari assume l'aspetto di un vero e proprio cordone; periferia acuta e leggermente carenata.

Suture distinte, appena depresse, talora leggermente limbate: nella parte giovanile del guscio arcuate ed oblique; nella parte adulta invece quasi orizzontali e bruscamente ripiegate all'indietro verso la periferia, dove le ultime camere si presentano talora staccate dalla camera precedente determinando così nel guscio un contorno lobato o dentellato.

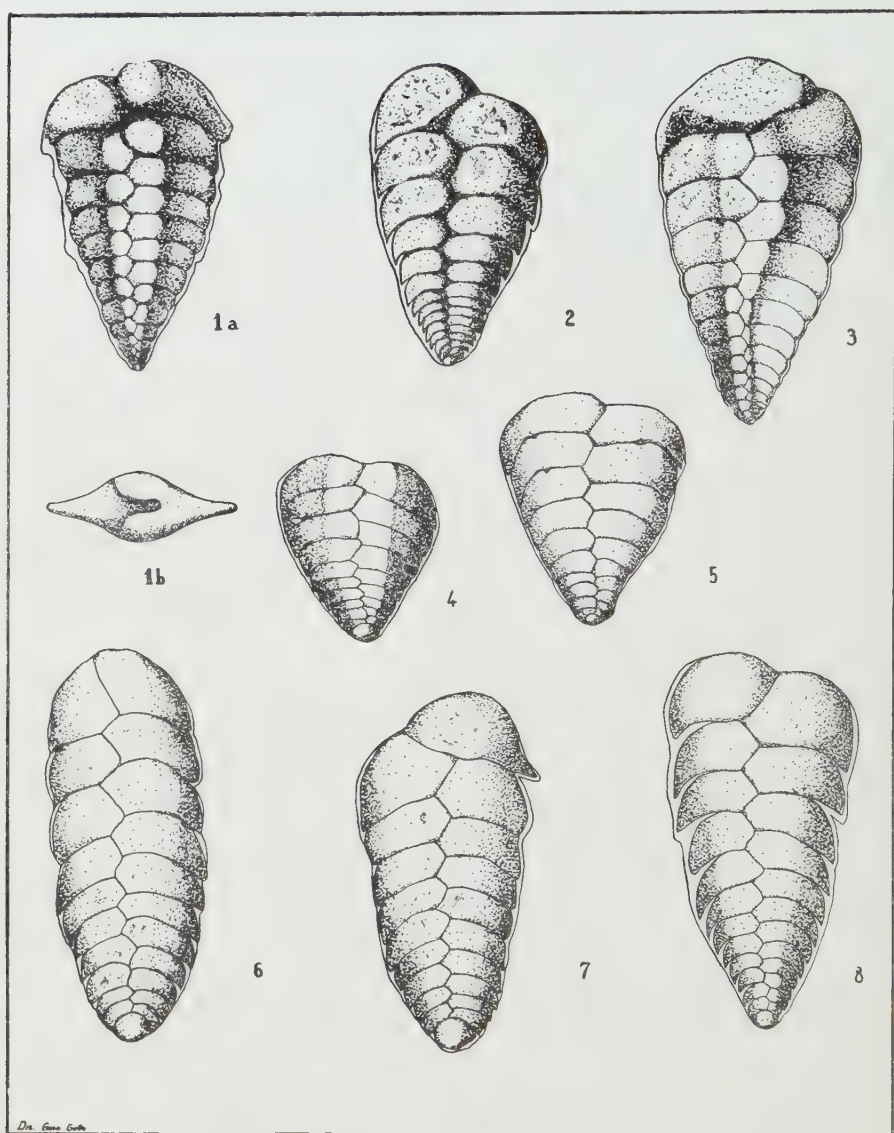
Vi sono esemplari che si scostano dalla media in maniera molto sensibile. Ne troviamo di lunghi e stretti con margini laterali paralleli e rapporto lunghezza-larghezza superiore a 2. Altri al contrario sono corti e larghi con rapporto che in certi casi è perfino inferiore ad 1. La tavola illustrativa rap-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Padova e che rientra nel programma del Centro di studio per la petrografia e la geologia del C.N.R.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

presenta l'olotipo ed alcuni individui all'estremo della variabilità della specie.

L'olotipo (fig. 1 a e b) è depositato nelle collezioni dell'Istituto di Geologia dell'Università di Padova. Le sue dimensioni sono: Lunghezza 0,37 mm, larghezza 0,24 mm, spessore 0,09 mm, rapporto lunghezza-larghezza 1,55.



Figg. 1-8. - *Bolivina ferasini* n. sp.

La forma del guscio ed il rapporto lunghezza-larghezza avvicinano questa specie alla *Bolivina dilatata* Reuss, che, sebbene con pochissimi esemplari, è pure presente negli stessi campioni. La *B. ferasini* n. sp. se ne distingue però per la minor inclinazione delle camere, la loro tendenza a distaccarsi, nella parte adulta del guscio, dalla camera precedente dando

luogo ad un contorno lobato o dentellato ed il brusco ispessimento della zona mediana che viene naturalmente a determinare una diversa sezione trasversale.

Per quest'ultimo carattere assomiglia invece alla *Bolivina dentellata* Tavani⁽¹⁾, la quale però presenta un diverso rapporto lunghezza-larghezza, di solito vicino a 2, e una maggiore inclinazione delle camere. La dentellatura sembra essere inoltre nella *B. dentellata* fra i caratteri diagnostici principali ed è di preferenza presente nella porzione meno adulta del guscio. Nessuno invece dei 400 esemplari esaminati di *B. ferasini* n. sp. mostra dentellatura nella parte iniziale. Questo carattere, quando esiste, è limitato alle ultime camere e non ha mai l'aspetto di vera e propria spinosità che assume invece nella *B. dentellata* Tavani.

Gli esemplari esaminati provengono da due campioni di marne grigie tortoniane dei dintorni di Asolo nel Trevigiano occidentale. Il primo è stato raccolto sulla riva sinistra del torrente Musone fra C. Bassane e la strada per Monfumo a circa 2 km da questa località. Il secondo è stato prelevato a Nord del Colle Forabosco presso C. Veraie.

La *Bolivina ferasini* n. sp. presenta esemplari più grandi, meglio sviluppati e una minore variabilità nel primo campione di Tortoniano considerato, dove la lunghezza media, calcolata su 140 individui, è di mm. 0,37. Nel secondo campione invece compaiono individui mal sviluppati, atrofici, spesso contorti e le misure, effettuate sul 250 esemplari, danno una lunghezza media di mm. 0,35 ed una variabilità totale, riferita alla lunghezza, del 22 % mentre essa risultava del 13 % nel primo campione. Le figure 2, 7 e 8 della tavola e le figure 1, 3, 4, 5 e 6 rappresentano individui provenienti rispettivamente dal primo e dal secondo campione.

Questo aumento della variabilità unito ad una sia pur minima diminuzione della lunghezza potrebbe indicare un mutamento delle condizioni ambientali in senso sfavorevole per questa specie.

I due campioni sono stati raccolti in località che distano circa km 1,5 l'una dall'altra; i loro rapporti stratigrafici non sono evidenti, ma presumibilmente il secondo si trova ad un livello stratigrafico appena superiore al primo. I caratteri litologici dei due campioni sono analoghi e le rispettive associazioni faunistiche, entrambe di ambiente neritico abbastanza profondo ed oligotipiche con plancton scarso e di piccole dimensioni, non hanno permesso di stabilire differenze ecologiche. Non possiamo quindi dire quale fattore abbia influenzato lo sviluppo di questa forma.

In un terzo campione di Tortoniano, stratigraficamente più elevato e con un'associazione faunistica di ambiente litorale, la *Bolivina ferasini* n. sp., prima così abbondante, è del tutto scomparsa. Essa non è stata fino ad ora ritrovata in nessun altro piano miocenico della zona.

(1) Ringrazio vivamente il prof. Guido Tavani che molto gentilmente m'inviò parecchi esemplari di *Bolivina dentellata* Tavani permettendomi così di fare un esame comparativo delle due forme.

Sarebbe interessante poter ricavare dall'esame di altro materiale lo esatto significato ecologico di questa specie che per ora sembra avere, almeno localmente, un preciso valore stratigrafico.

BIBLIOGRAFIA.

- AGIP Mineraria, *Foramiferi padani (Terziario e Quaternario). Atlante iconografico e distribuzione stratigrafica*. AGIP Mineraria, Milano 1957.
- BAGG R.M. Jr., *Pliocene and Pleistocene Foraminifera from Southern California*, «U. S. Geol. Surv. Bull.», 513, 153 pp., 28 tav., Washington 1912.
- CUSHMANN J. A., *A Monograph of the subfamily Virguliniinae of the foraminiferal family Buliminidae*, «Cush. Lab. foram. Res.», Spec. Publ. N. 9, Sharon 1937.
- DI NAPOLI ALLIATA E., *Considerazione sulle microfaune del Miocene superiore italiano*, «Riv. It. Pal.», vol. 57, pp. 91-119, 2 tav. Milano 1951.
- EGGER J. G., *Fossile Foraminiferen von Monte Bartolomeo am Gardasee*, «Sechzehnter Bericht der Naturhistorischen Vereins», pp. 3-45, Passau 1895.
- ELLIS B. F. a. MESSINA A. R., *Catalogue of Foraminifera*, «Ann. Mus. Nat. Hist.», New York.
- EMILIANI C., *L'analisi statistica applicata alle popolazioni di organismi*, «Riv. Ital. di Pal. e Strat.», vol. 56, pp. 153-163, Milano 1950.
- FORNASINI C., *Minute forme di Rizopodi reticolari nella marna pliocenica del ponticello di Savena presso Bologna*, 2 pp., Bologna 1889.
- FORNASINI C., *Contributo a la conoscenza de le Bulimine Adriatiche*, «R. Acc. Sci. Ist. Bol. Mem. Sc. Nat.», ser. 5, vol. 9, pp. 371-381, Bologna 1901.
- LAMOTTE, *Introduction à la biologie quantitative*, pp. 1-368, Paris 1948.
- LIPPARINI T., *Foraminiferi delle «marne azzurre» a Orbitolites e Hydrobia del Miocene superiore presso Bologna*, «Giorn. Geol.», ser. 2^a, vol. 7, pp. 55-73, 2 tav., Bologna 1932.
- MALAGOLI M., *Foraminiferi pliocenici di Ca' di Roggio nello Scandianese (Reggio Emilia)*, «Boll. Soc. Geol. Ital.», vol. 7, pp. 367-396, Roma 1888.
- PROTO DECIMA F., *Studio micropaleontologico sulla serie miocenica del Trevigiano occidentale*. Nota preliminare, «Riv. Ital. di Pal. e Strat.», vol. 59, pp. 139-144, Milano 1953.
- TAVANI G., *Studio paleontologico delle carote di alcuni sondaggi effettuati nel Miocene della Val di Cecina*, «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.», Mem., ser. A, vol. 62, pp. 142-176, Pisa 1955.
- TAVANI G., *Osservazioni su alcune specie di foraminiferi del Miocene superiore*, «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.», serie A, vol. 65, pp. 6-13, Pisa 1958.
- TERRIGI G., *I depositi lacustri e marini riscontrati nella trivellazione presso la Via Appia Antica*, Mem. per servire alla descrizione della Carta Geol. d'It., «R. Com. Geol.», vol. 4, pp. 53-128, 4 tav., Firenze 1891.

Mineralogia. — *Ulteriori osservazioni sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro (Appennino Emiliano)* (*). Nota di ANDREA ALIETTI, presentata (**) dal Corrisp. P. GALLITELLI.

Nel 1956 segnalavo la presenza di un minerale a strati misti saponite-talco entro le serpentine di Monte Chiaro (Valle del Taro).

Nel condurre altre ricerche in un periodo successivo, ho avuto modo di constatare la diffusione del minerale oltre che nelle serpentine di Monte Chiaro anche in quelle della zona di Bardi (1959).

All'epoca delle mie prime ricerche (1956) era stato pubblicato un solo lavoro sui minerali montmorillonite-talco per opera di G. W. Brindley (1955). Questo Autore riesaminando la stevensite, descritta da Faust e Murata (1953) come minerale del gruppo della montmorillonite e con interferenza basale (001) a 14 \AA , dimostrava che essa era caratterizzata invece da un reticolo a 24 \AA e che poteva essere considerata un minerale a strati misti saponite-talco. Questa interpretazione non è stata accolta da Faust, Hathaway e Millot in un recente riesame della stevensite (1959).

Questi Autori prendono in esame fra l'altro, anche i dati da me pubblicati nel 1956 sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro e, ricalcolando la formula, dai dati dell'analisi chimica, segnalano un'inesattezza di formulazione, inesattezza già da me corretta in un lavoro che da tempo era pubblicato sul «Clay Min. Bull.» (1957) e che evidentemente era sfuggita al loro esame.

Nella discussione della formula del minerale da me descritto, gli Autori, constatata la completezza delle cariche nello strato ottaedrico ($\Sigma = 3,02$), confermano che il minerale non ha un reticolo simile a quello della stevensite, la quale è caratterizzata, secondo le ricerche di Faust e Murata (1953), da una deficienza di cariche nello strato ottaedrico ($\Sigma = 2,92$). Faust, Hathaway e Millot (1959), ritengono però che la determinazione delle basi di scambio sia di fondamentale importanza per poter definire la presenza e le proporzioni di strati strutturali stevensitici o saponitici nella struttura del minerale. Se il minerale di Monte Chiaro avesse, per esempio, il Mg come principale ione scambiabile, il numero degli ioni in posizione ottaedrica dovrebbe scendere sotto al 3, cioè ad un valore di incompleta occupazione delle posizioni nello strato ottaedrico. In questo caso il minerale potrebbe presentare nel reticolo strati stevensitici anziché saponitici.

Da queste considerazioni sorse la necessità di confermare la presenza della saponite nella costituzione del minerale secondo le più recenti inter-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della Università di Modena con mezzi messi a disposizione dal C.N.R. per le ricerche sull'alloctono appenninico.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

pretazioni. Ho eseguito perciò la determinazione delle basi di scambio - seguendo i suggerimenti di Faust e collaboratori - cercando di superare gli ostacoli che mi avevano impedito di effettuare le determinazioni nelle precedenti ricerche.

Ho determinato le basi di scambio, col metodo di Batch, sul materiale che mi era servito per eseguire l'analisi chimica riportata nel lavoro del 1959, dato che il minerale in questo campione è puro e associato solamente a CaCO_3 .

Sul materiale «tout venant» ho innanzitutto dosato la quantità di CaCO_3 presente (41 %) ed ho attribuito tutto il valore delle basi di scambio alla saponite-talco. Il valore da me ottenuto di 33 m. equiv./100 gr è prossimo ai 36 m. equiv./100 gr dati da Faust e Murata (1953) per la stevensite e da essi ritenuto basso per un minerale montmorillonitico.

Recentissime ricerche di M. Koizumi e R. Roi (1959), intese a definire i limiti dello scambio nelle montmorilloniti sintetiche, hanno dimostrato che il potere di scambio di questi minerali varia col variare della composizione ed aumenta coll'aumentare di Na_2O . Per la saponite il potere di scambio potrebbe assumere così valori compresi fra 33 e 127 m. equiv./100 gr. Il minerale di Monte Chiaro presenta un potere di scambio molto basso, dato che il valore di 33 m. equiv./100 gr. - da me determinato - rappresenta il limite minimo fissato dai su accennati Autori per le saponiti. Va tenuto però presente che il potere di scambio del minerale si intende riferito ai soli foglietti montmorillonitici e quindi, se si ammette che l'interlaminazione fra saponite e talco sia ordinata e regolare nel rapporto 1 : 1, il loro potere di scambio praticamente raddoppia.

Il dosaggio degli ioni che passano in soluzione per i ripetuti trattamenti del minerale con acetato ammonico, mi ha portato alle seguenti considerazioni:

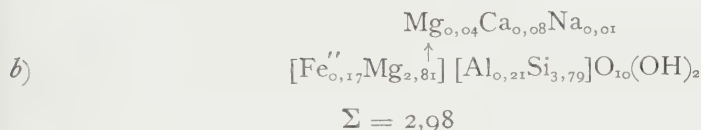
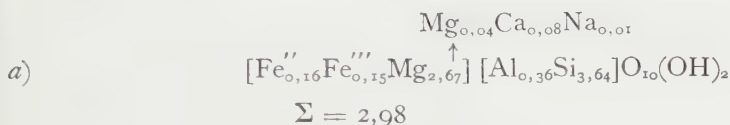
1° è impossibile valutare direttamente la quantità di Ca scambiato del minerale, perché la percentuale di CaO dosata nella soluzione è molto alta (10 % del materiale trattato) ed è da attribuirsi in parte al carbonato di calcio;

2° la quantità di MgO scambiabile dosata, riferita tutta al minerale saponite-talco, è del 0,22 % e ciò prova che effettivamente una modesta percentuale di magnesio del minerale è scambiabile. Se si ricalcolano le formule già da me pubblicate, considerando la presenza di magnesio scambiabile, si ottiene una diminuzione di 0,04 ioni nella somma degli ioni in posizione ottaedrica. Tale diminuzione altera di poco il numero di questi ioni che rimangono 2,98; fatto questo che in base alle considerazioni svolte da Faust e Collaboratori, conferma la presenza degli strati saponitici nel reticolo del minerale a strati misti di Monte Chiaro;

3° il valore dello scambio degli ioni alcalini è molto basso. La percentuale di sodio scambiata, calcolata come Na_2O è di 0,09 %; quella del potassio come K_2O è di 0,02. Il numero di ioni di sodio scambiabili risulta di 0,012 e quello degli ioni potassio di 0,0017.

Dal valore delle basi di scambio (33 m. equiv./100 gr) si deduce che il numero degli ioni scambiabili è 0,13. Ho potuto così calcolare indiretta-

mente il numero degli ioni di calcio scambiabili. Le due formule riportate a p. 84 del lavoro da me pubblicato nel 1959, si completano pertanto nel seguente modo



Faust e Collaboratori operando su due campioni di stevensite con HCl 10 N su bagnomaria per sei ore ottennero la solubilizzazione del 62,5 % e del 68 % del MgO originario del minerale. Vari esperimenti, condotti anche su talco confermano « the relative stability of talc over stevensite in presence of hydrochloric acid ».

Con procedimento analogo ho trattato la saponite-talco con HCl 10 N a caldo ed ho notato la sua notevole solubilità (61 % MgO originario), solubilità molto vicina a quella della stevensite.

Si spiega facilmente che in HCl a caldo una parte almeno del minerale tenda a sciogliersi dato che è costituito anche da strati montmorillonitici.

Se gli strati montmorillonitici del minerale sono distrutti dal trattamento acido, la stabilità dell'intero edificio cristallino è compromessa, e non fa meraviglia che possano essere attaccati dall'acido anche gli strati tipo talco.

Per sapere fino a che punto il minerale fosse stato attaccato nella sua struttura ho eseguito spettri a raggi X sul prodotto ottenuto dal trattamento acido. Confrontando i risultati degli spettri eseguiti su aggregati orientati del minerale naturale (Tabella I, *a*), sul minerale trattato con acido (*b*), sul minerale trattato con acido e successivamente con glicerina (*c*), e su quello riscaldato a 550° dopo trattamento acido (*d*), si possono fare le seguenti considerazioni:

1° le interferenze a 24,5 Å (001) e a 11,77 Å (002) si spostano rispettivamente a 23,23 Å ed a 11,32 Å per effetto della contrazione reticolare causata dalla sostituzione idrogenionica; il minerale si comporta così in modo del tutto analogo ai minerali a reticolo espandibile idrogeno-sostituiti;

2° le interferenze più intense si indeboliscono, mentre quelle, che nel minerale naturale erano poco intense, scompaiono;

3° compaiono alcune nuove interferenze caratteristiche del reticolo del talco: 9,75 Å, 4,62 Å, 3,17 Å;

4° il minerale espande con glicerina anche dopo l'energico trattamento acido e questa espansione si manifesta con le interferenze a 24,52 Å (001) e a 13,79 Å (002) (*c*);

5° il materiale riscaldato a 550° per tre ore, dopo il trattamento acido, origina uno spettro che presenta le interferenze caratteristiche di un reticolo tipo talco (Tabella I, *d*).

Il complesso delle ricerche roentgenografiche ci fornisce la prova che il trattamento acido non demolisce l'edificio cristallino del minerale a strati misti, ma tende a provocare una sua trasformazione in un reticolo più semplice tipo talco.

TABELLA I.

<i>a</i>		<i>b</i>		<i>c</i>		<i>d</i>	
I	Å	I	Å	I	Å	I	Å
<i>ff</i>	24,5	<i>f</i>	23,23	<i>m</i>	24,52		
<i>f</i>	11,77	<i>d</i>	11,32	<i>d</i>	13,79		
<i>m</i>	8,11	<i>dd</i>	9,75	<i>d</i>	9,60	<i>d</i>	9,65
<i>d</i>	7,17						
<i>m</i>	4,80						
<i>m</i>	4,56	<i>d</i>	4,62	<i>d</i>	4,62	<i>d</i>	4,61
<i>m</i>	3,49	<i>d</i>	4,31	<i>d</i>	4,31	<i>d</i>	4,29
<i>ff</i>	3,56	<i>d</i>	3,17			<i>d</i>	3,20
<i>m</i>	2,60	<i>d</i>	2,64	<i>d</i>	2,64	<i>d</i>	2,60
<i>m</i>	2,47	<i>d</i>	2,49	<i>d</i>	2,49	<i>d</i>	2,49
<i>dd</i>	2,20						
<i>d</i>	1,86						
<i>d</i>	1,71						
<i>m</i>	1,52	<i>d</i>	1,53	<i>d</i>	1,53	<i>d</i>	1,54
<i>dd</i>	1,31						

a) minerale saponite-talco naturale.

b) minerale saponite-talco dopo trattamento HCl 10 N.

c) minerale saponite-talco dopo trattamento HCl 10 N e glicerina.

d) minerale saponite-talco dopo trattamento HCl 10 N e riscald. 550°.

L'analisi termo-differenziale è stata eseguita sul prodotto risultante dal trattamento acido dopo aver allontanato la silice libera per digestione con NaOH al 5 %. La curva riportata nella fig. 1 *b*, è caratterizzata da due minimi endotermici a 110° e a 865°; la temperatura del secondo minimo si scosta poco da quella del minerale naturale (fig. 1 *a*).

La presenza del minimo a 865° conferma che il minerale per effetto del trattamento acido non si distrugge; e dimostra che la trasformazione del reticolo del minerale a strati misti in un reticolo a $9,7 \text{ \AA}$ (tipo talco) non avviene con uno spostamento del minimo endotermico verso temperature più alte (950° circa) proprie del reticolo del talco cristallino, e prova che tale reticolo per la sua regolare interlaminazione con strati saponitici conserva, anche dopo l'attacco acido, nel picco a 865° una sua personalità che lo distingue da quella del talco cristallino.

Le osservazioni eseguite confermano, pertanto, che il minerale di Monte Chiaro è formato da una alternanza regolare di strati saponitici con altri

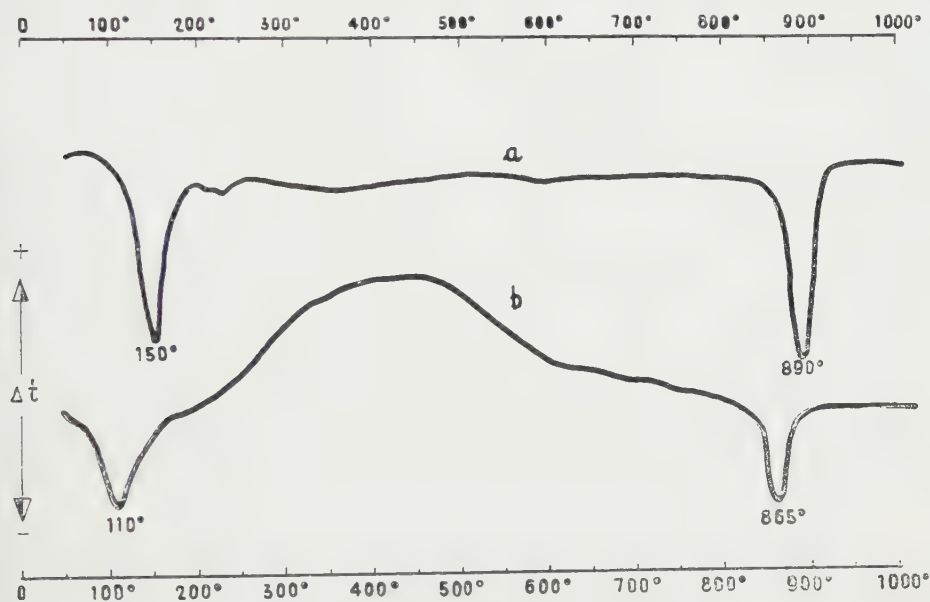


Fig. 1. — Curve di analisi termodifferenziale.

a) minerale saponite-talco naturale.

b) minerale saponite-talco trattato con HCl 10 N.

tipo talco ed ha un reticolo triottaedrico con piena occupazione nelle posizioni in coordinazione ottaedrica.

Il minerale di Monte Chiaro diversifica, perciò, dalla stevensite di Faust e collaboratori (1959) per essere quest'ultima caratterizzata da deficienze nel numero totale degli ioni in posizione ottaedrica, da una struttura cioè definita come «defect structure». Tali caratteristiche deficienze di cariche della stevensite sono limitate ad una parte sola del reticolo, e più precisamente a quella che prende gli attributi della montmorillonite.

Poiché gli strati montmorillonitici predominano sugli strati tipo talco, la stevensite è considerata da Faust e collaboratori come un minerale del gruppo della montmorillonite; diversifica dalla saponite-talco di Monte Chiaro perché questa è un minerale a strati misti e interlaminazione regolare saponite talco con completa occupazione delle posizioni in coordinazione ottaedrica.

BIBLIOGRAFIA.

- A. ALIETTI, *Il minerale a strati misti saponite-talco di Monte Chiaro (Val di Taro, Appennino Emiliano)* « Rend. Acc. Naz. Lincei », 12, 31-41 (1956).
- A. ALIETTI, *Some interstratified clay minerals of the Taro Valley*, « Clay Min. Bull. », 3, no. 19, 207-211 (1957).
- A. ALIETTI, *Diffusione e significato dei minerali a strati misti delle serpentine mineralizzate a talco dell'Appennino Parmense*, « Per. Min. », 28, 65-110 (1959).
- G. W. BRINDLEY, *Stevensite, a montmorillonite-type minerals showing mixed-layer characteristics*, « Am. Min. », 40, 239-247 (1955).
- G. T. FAUST e K. J. MURATA, *Stevensite, redefined as a member of the montmorillonite group*, « Am. Min. », 38, 973-987 (1953).
- G. T. FAUST, J. C. HATHAWAY e G. MILLOT, *A restudy of stevensite and allied minerals*, « Am. Min. », 44, 342-370 (1959).
- M. KOIZUMI e R. ROI, *Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity*, « Am. Min. », 44, 788-805 (1959).

Zoologia. — *Studio delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di Musca domestica L.* (*). Nota di FILIPPO CECERE, presentata (**) dal Socio G. COTRONEI.

Precedenti studi compiuti nel nostro Istituto hanno avuto lo scopo di esaminare il comportamento di alcuni enzimi durante l'accrescimento larvale e la metamorfosi di *Musca domestica* L. Particolarmente interessanti si sono rivelati gli enzimi proteolitici come le dipeptidasi e le proteinasi acide ed alcaline unitamente allo studio dei prodotti terminali del ricambio proteico (Russo-Caia, 1960 *a*, 1960 *b*), tenuto conto anche delle somiglianze e differenze metaboliche che si ritrovano quando si confronta la metamorfosi degli Insetti con quella degli Anfibi anuri (Urbani, 1957). Oltre questi enzimi sono state studiate anche le lipasi (Ciavattini, Rimatori e Sileoni, 1959) e le fenilfosfatasi (Rimatori e Ciavattini, 1960): allo scopo di accrescere i dati in nostro possesso, nel quadro di queste ricerche, mi è stato affidato lo studio delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di *Musca domestica* L.

La *M. domestica* è stata allevata in opportune condizioni di laboratorio in modo da ottenere lotti di giovani larve i più omogenei possibile e che inizino contemporaneamente la metamorfosi: per le modalità usate si rinvia ai suddetti lavori. Le larve di varie età sono state pesate su bilancia analitica Mettler prima di essere omogenate in acqua distillata in ragione di 10 mg di peso fresco per ml. Per le pupe e le immagini si è adoperata una quantità costante di acqua e cioè 13,5 ml per cinque animali: tale quantità è stata scelta tenendo conto della media del peso fresco di cinque pupe appena formate

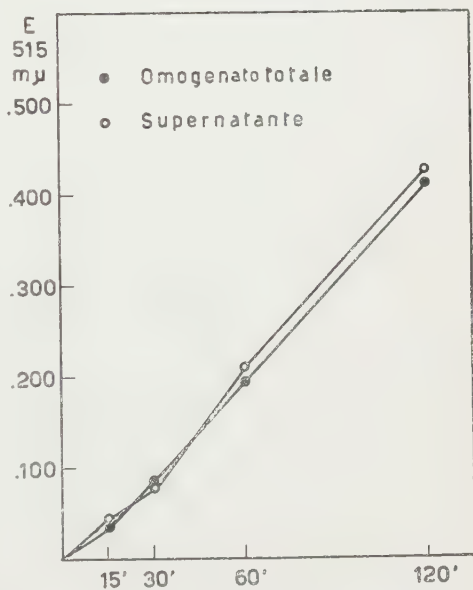


Fig. 1. — Attività amilasica dell'omogenato totale e del supernatante di larve di *Musca domestica* L.

In ordinate la attività enzimatica espressa in Estinzioni ottiche, in ascisse i vari tempi di incubazione a 39°C.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Zoologia ed Anatomia Comparata della Università di Camerino, con il contributo del C.N.R.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

(135 mg), prima cioè che si verifichi il fenomeno della perdita di peso per disidratazione caratteristico della metamorfosi (cfr. Russo-Caia e Cecere, 1960).

La attività amilasica è stata determinata con il metodo descritto da De Cesaris Coromaldi e Urbani Mistruzzi (1959).

Alcune prove preliminari hanno mostrato che l'omogenato totale e il supernatante, ottenuto dopo centrifugazione a 3000 giri per tre minuti, hanno praticamente la stessa attività amilasica (fig. 1) e per tale motivo si è preferito lavorare sul supernatante che presenta il vantaggio, ai fini della colorimetria, di una minore torbidità.

L'omogenato in quantità di 195 μ l è stato unito con 195 μ l di tampone fosfato 1/15 M a pH 7,4 e con una soluzione di amido (Merck) al 2 % senza

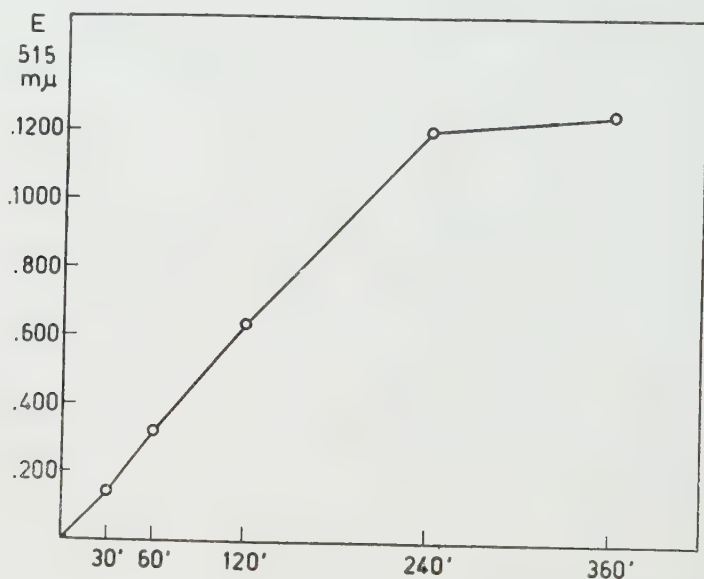


Fig. 2. - Attività amilasica di larve di *Musca domestica* L. in funzione del tempo di incubazione a 39°C.

In ordinate le Estinzioni ottiche, in ascisse i tempi di incubazione.

attivatore (195 μ l). Dopo sessanta minuti di incubazione a 39°C (tempo scelto in base ai risultati riportati nella fig. 2) la reazione enzimatica è stata bloccata con l'aggiunta di 555 μ l di reattivo all'acido dinitrosalicilico; successivamente le provette sono state immerse per 3 minuti esatti in acqua bollente ed il colore sviluppato, diluito con 10 ml di acqua, fotometrato allo Spectronic a 515 mμ contro prova in bianco bloccata al *tempo zero*.

In tutte le figure riportate nel presente lavoro la attività amilasica è espressa in Estinzioni ottiche ma una curva di taratura eseguita con quantità note di glucosio consente di tradurre questi valori in *gamma* di glucosio liberato dall'amido a seguito della azione enzimatica.

Il comportamento delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di *M. domestica* è illustrato nella fig. 3 nella quale ciascun punto e la media di un dosaggio eseguito in doppio.

Le larve più piccole sulle quali sono eseguite le determinazioni, e cioè del peso di 3 mg, mostrano una attività amilasica che va aumentando con l'accrescimento, per unità di peso, per raggiungere il massimo negli animali di circa 7 mg, dopo di che si nota una diminuzione ed i valori rimangono praticamente costanti per tutto il seguente periodo di accrescimento. Naturalmente se invece di considerare l'attività enzimatica *per unità di peso* (come è nel grafico), la si considera *per individuo*, allora l'accrescimento ponderale della vita larvale è accompagnato da una attività amilasica in aumento. Non appena si inizia la metamorfosi con la formazione del pupario, la attività enzimatica mostra una brusca caduta e rimane a livelli molto bassi fino a poco prima della schiusura della immagine. Infatti le pupe del sesto

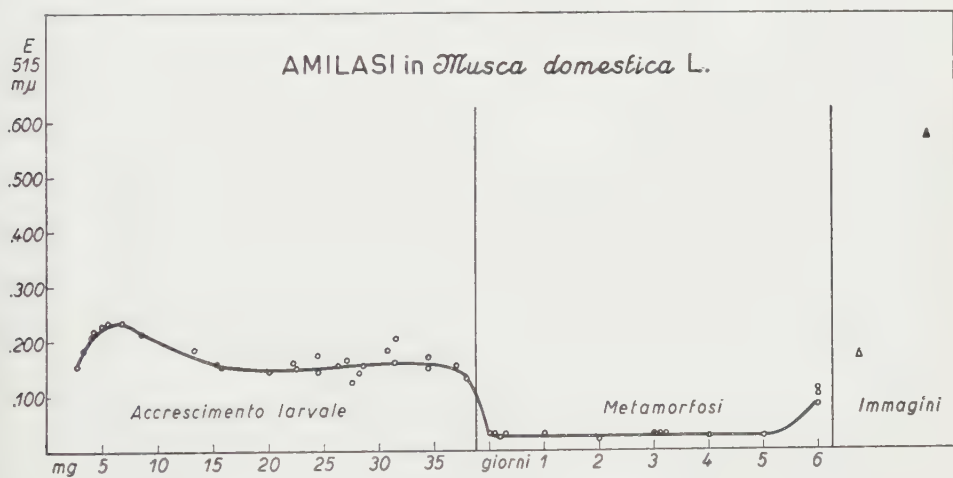


Fig. 3. - Attività amilasica nell'accrescimento larvale, nella metamorfosi e nelle immagini di *Musca domestica* L.

In ordinate la attività enzimatica espressa in Estinzioni ottiche. In ascisse i vari stadi di sviluppo ordinati, per le larve, in base al peso fresco di un individuo, per la metamorfosi in base al tempo di impupamento indicato in giorni. Per le immagini ci si è riferiti a insetti di un giorno di età digiunanti e ad insetti di due-quattro giorni di età alimentati (simbolo alla estrema destra).

giorno di età mostrano un aumento di attività che è ancora più accentuato nelle immagini appena schiuse e digiunanti. Nell'insetto perfetto alimentato, della età di due-quattro giorni, il tenore in amilasi subisce un ulteriore incremento.

Questi risultati mostrano che il periodo di accrescimento larvale è caratterizzato da una attività amilasica che molto probabilmente è in rapporto con la attività funzionale dell'apparato digerente: infatti una prima diminuzione del tenore in enzima si rileva nelle larve che, apprestandosi alla metamorfosi, cessano spontaneamente di alimentarsi prima di iniziare la formazione del pupario. Durante tutto il periodo della metamorfosi si ha una bassissima attività enzimatica che mostra un deciso aumento solo alla vigilia della schiusura dell'insetto perfetto e questo è probabilmente in relazione al differenziamento dell'apparato digerente dell'immagine ancora racchiusa

nel pupario; una conferma di ciò si ha negli alti valori di attività amilasica degli insetti che hanno cominciato ad alimentarsi con latte e zucchero.

È interessante confrontare questi risultati con quelli ottenuti da Urbani (1957) nella metamorfosi di *Bufo vulgaris* dove lo studio dello stesso enzima ha mostrato un andamento strettamente somigliante a quello qui illustrato: si ha cioè nelle larve di Anfibi che si apprestano alla metamorfosi una diminuzione di attività amilasica e il tenore in questo enzima rimane basso durante la metamorfosi per subire un aumento nei giovani animali appena metamorfosati.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] CIAVATTINI M. G., RIMATORI A. e SILEONI P., « Ric. Sci. », 29, 1874 (1959).
- [2] DE CESARIS COROMALDI L. e URBANI MISTRUZZI L. « Istituto Lombardo (Rend. Sci.) », B. 93, 63 (1959).
- [3] RIMATORI A. e CIAVATTINI M. G., in stampa su « Ric. Sci. » (1960).
- [4] RUSSO-CAIA S., « Acta Embryol. Morph. Exp. », 3, 131, (1960 a).
- [5] RUSSO-CAIA S., « Rend. Ist. Sci. Camerino », 1, 67 (1960 b).
- [6] RUSSO-CAIA S. e CECERE F., « Rend. Ist. Sci. Camerino », 1, 126, (1960).
- [7] URBANI E., « Rend. Acc. Naz. Lincei », 23, 86 (1957).
- [8] URBANI E., « Istituto Lombardo (Rend. Sci.) », B. 92, 69 (1957).

Genetica. — *Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo.* —

II. *Dati familiari. Associazione genica con il daltonismo* (*). Nota di MARCELLO SINISCALCO, ARNO G. MOTULSKY, BACHISIO LATTE e LUIGI BERNINI, presentata (**) dal Corrisp. G. MONTALENTI.

Nella precedente Nota [1] sono state brevemente riassunte le ricerche ed i dati fondamentali che hanno portato numerosi Autori a formulare l'ipotesi che il favismo riconosca come causa predisponente primaria la stessa anomalia biochimica riscontrata da Alving e dalla sua Scuola (cfr. Beutler, 1959) [2] negli individui sensibili alla primachina, ovvero un alterato metabolismo dell'enzima glucoso-6-fosfato-deidrogenasi (G6PD) dei globuli rossi.

Abbiamo descritto le difficoltà che si sono presentate alla nostra osservazione in Sardegna nel corso di un'indagine rivolta a studiare gli aspetti genetici di questo interessante esempio di polimorfismo enzimatico della specie umana: si è visto cioè che la talassemia, molto diffusa, com'è noto, in alcune aree della Sardegna, ed il verificarsi di episodi emolitici, anche non gravi, durante la stagione del consumo delle fave, tendono ad aumentare significativamente la concentrazione della G6PD nel sangue circolante e di conseguenza possono condurre ad un'errata diagnosi dei fenotipi Gd⁽¹⁾.

Queste difficoltà sono state superate, come s'è visto, limitando la raccolta dei dati ai mesi invernali, usando soglie di discriminazione diverse in presenza di talassemia (cfr. Nota I, Tabella IV) e ricorrendo nei casi di incerta classificazione alla determinazione dell'attività enzimatica in doppio sulla popolazione eritrocitaria totale e sulle emazie iperresistenti ad una soluzione clorosodica 0,375 % (cfr. Nota I, fig. 4).

L'indagine genetica è stata realizzata in tre fasi:

(i) controllo della segregazione dei fenotipi Gd in famiglie selezionate attraverso un genitore Gd (—) o Gd (i) nei centri già noti per presentare un'elevata frequenza di enzimopenia;

(ii) ricerca di una prova diretta del *linkage* al sesso in famiglie segreganti per l'enzimopenia e il daltonismo;

(*) Ricerche eseguite, con contributi della Rockefeller Foundation (New York) e del Consiglio Nazionale delle Ricerche all'Istituto di Genetica dell'Università di Napoli, sotto la guida del prof. M. Siniscalco. Si ringraziano vivamente i dottori L. Contu e L. Lenzerini per la collaborazione prestata nella raccolta dei dati e il sig. R. Palmarino per l'assistenza tecnica.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

(1) Si ricorda che con i simboli: Gd (+) si indicano gli individui normali; Gd (—) quelli con enzimopenia totale o quasi; Gd (i) quelli con enzimopenia intermedia.

(iii) stima delle frequenze geniche e genotipiche in tutta l'isola con particolare riguardo al problema della possibile interazione tra fenotipo Gd, talassemia e malaria al livello popolazionistico.

In questa Nota si riportano i dati raccolti nelle prime due fasi.

TABELLA I.

Fenotipi Gd e ipotesi genetica del linkage al sesso.

Fenotipi osservati		Genotipi proposti	Frequenze genotipiche attese nelle popolazioni per $Gd^+=p$, e $Gd^-=1-p=q$			
Maschi	Gd (+) : livelli di G6PD normali	Gd^+	p			
	Gd (—) : enzimopenia totale o quasi	Gd^-	q			
Femmine	Gd (+) : livelli di G6PD normali	Gd^+/Gd^+	p^2			
	Gd (i) : enzimopenia intermedia	Gd^+/Gd^-	$2\ pq$			
	Gd (—) : enzimopenia totale	Gd^-/Gd^-	q^2			
Tipi d'incrocio possibili e loro frequenza		Segregazioni attese nei figli				
		Maschi		Femmine		
		(Gd+)	Gd (—)	Gd (+)	Gd (i)	Gd (—)
$Gd^+/Gd^+ \times Gd^+$	p^3	100 %	—	100 %	—	—
$Gd^+/Gd^+ \times Gd^-$	$p^2\ q$	100 %	—	—	100 %	—
$Gd^+/Gd^- \times Gd^+$	$2\ p^2\ q$	50 %	50 %	50 %	50 %	—
$Gd^+/Gd^- \times Gd^-$	$2\ p\ q^2$	50 %	50 %	—	50 %	50 %
$Gd^-/Gd^- \times Gd^+$	$p\ q^2$	—	100 %	—	100 %	—
$Gd^-/Gd^- \times Gd^-$	q^3	—	100 %	—	—	100 %
I		p	q	p^2	$2\ pq$	q^2

Dati familiari. - La distribuzione dei livelli di G6PD in una curva bimodale tra i maschi [individui Gd (+) e Gd (—)] e trimodale nelle femmine [Gd (+), Gd (i) e Gd (—)] condusse come abbiamo visto Childs e Zin-

kham (1957)³ alla conclusione che questo polimorfismo enzimatico potesse essere sotto il controllo di una coppia di geni allelomorfi, Gd^+ e Gd^- , localizzati sul cromosoma X.

Facendo la classificazione fenotipica a questo livello si tratterebbe dunque di allelomorfi con dominanza incompleta e la diversa distribuzione dei livelli di G6PD nei due sessi (cfr. Nota I, fig. 3) dovrebbe essere riferita al dimorfismo sessuale che caratterizza la coppia di eterocromosomi nella specie umana ovvero alla presenza di un solo cromosoma X nel sesso maschile e di due in quello femminile.

Se questa ipotesi è fondata si debbono trovare nei vari tipi di incrocio possibili dei rapporti di segregazione come quelli riportati nella Tabella I ed una distribuzione dei fenotipi Gd nelle popolazioni in buon accordo con quanto previsto dalla legge dell'equilibrio genico di Hardy-Weinberg (Tabella I).

TABELLA II.

Segregazioni osservate in 52 famiglie sarde esaminate per i fenotipi Gd (Probando un genitore).

Tipo d'incrocio		N° Famiglie	Figli					
Madre	Padre		Maschi		Femmine			
			Gd (+)	Gd (—)	Gd (+)	Gd (i)	Gd (—)	
I) FAMIGLIE COMPLETE								
Gd (+)	Gd (+)	18*	33	—	37	—	—	
»	Gd (—)	6	10	—	—	15	—	
Gd (i)	Gd (+)	8	7	3	8	6	—	
»	Gd (—)	6	6	4	—	8	6	
Gd (—)	Gd (+)	2	—	5	—	3	—	
»	Gd (—)	1	—	1	—	—	—	
(*) : si tratta di famiglie « sane » collaterali di quelle « affette ».								
II) FAMIGLIE INCOMPLETE								
Gd (i)	non exam.	8	7	7	1	7	—	
non exam.	Gd (—)	3	1	—	—	4	—	
TOTALE :		52						

(*): si tratta di famiglie « sane » collaterali di quelle « affette ».

Per quanto è noto infatti sulle conseguenze del Mendelismo in popolazioni che si incrociano a caso, le frequenze geniche per loci localizzati sul cromosoma X sono le stesse nei due sessi malgrado il dimorfismo nei confronti della coppia di eterocromosomi.

Una stima delle frequenze geniche, p (per Gd^+) e q (per Gd^-) può pertanto ottenersi direttamente dalla frequenza relativa dei due fenotipi Gd nel sesso maschile e, se l'ipotesi genetica è giusta, le frequenze attese dei tre fenotipi possibili nel sesso femminile - $Gd (+)$, $Gd (i)$, $Gd (-)$ - saranno date dai termini dello sviluppo del binomio $(p + q)^2$ [2]. (Cfr. Siniscalco, 1954) [4].

Nelle Tabelle II e III sono riepilogati i dati sperimentali. La Tabella II riporta le segregazioni osservate in 52 gruppi familiari raccolti nei villaggi di Lodè, Siniscola, Orosei e Galtelli, e selezionati attraverso un genitore maschio $Gd (-)$ o una femmina $Gd (i)$. Il buon accordo tra osservazione e teoria è così palese da rendere superflua una precisa valutazione statistica, che d'altronde sarebbe inopportuna a questo stadio anche per l'ancora scarso numero di dati disponibili.

La Tabella III riporta invece la distribuzione dei fenotipi Gd in due collettivi di femmine non legate tra loro da parentela e relativi a due centri del Campidano dove la frequenza del gene tra i maschi è così elevata da consentire una indagine del genere su di un numero necessariamente limitato di individui. Anche in questo caso la corrispondenza tra teoria e osservazione è più che soddisfacente.

TABELLA III.

Distribuzione fenotipi G6PD nei due sessi in due villaggi sardi (Campidano).

Frequenza Maschi G6PD (—)	Distribuzione osservata ed attesa tra le Femmine			
	Abnormi	Intermedie	Normali	Totali
1) CABRAS				
$0,48 \pm 0,04$	o: 23 (0,29) a: 21,6 (0,27)	42 (0,52) 39,9 (0,50)	15 (0,19) 18,5 (0,23)	80
$\chi^2 = 0,86$; g. l. = 1; $P > 0,50$				
2) TERRALBA				
$0,34 \pm 0,03$	o: 9 (0,15) a: 6,3 (0,11)	22 (0,39) 25,6 (0,45)	26 (0,46) 25,1 (0,44)	57
$\chi^2 = 1,70$; g. l. = 1; $P > 0,20$				
o: frequenze osservate (fra parentesi le frequenze relative)				
a: frequenze attese (" " " " ")				

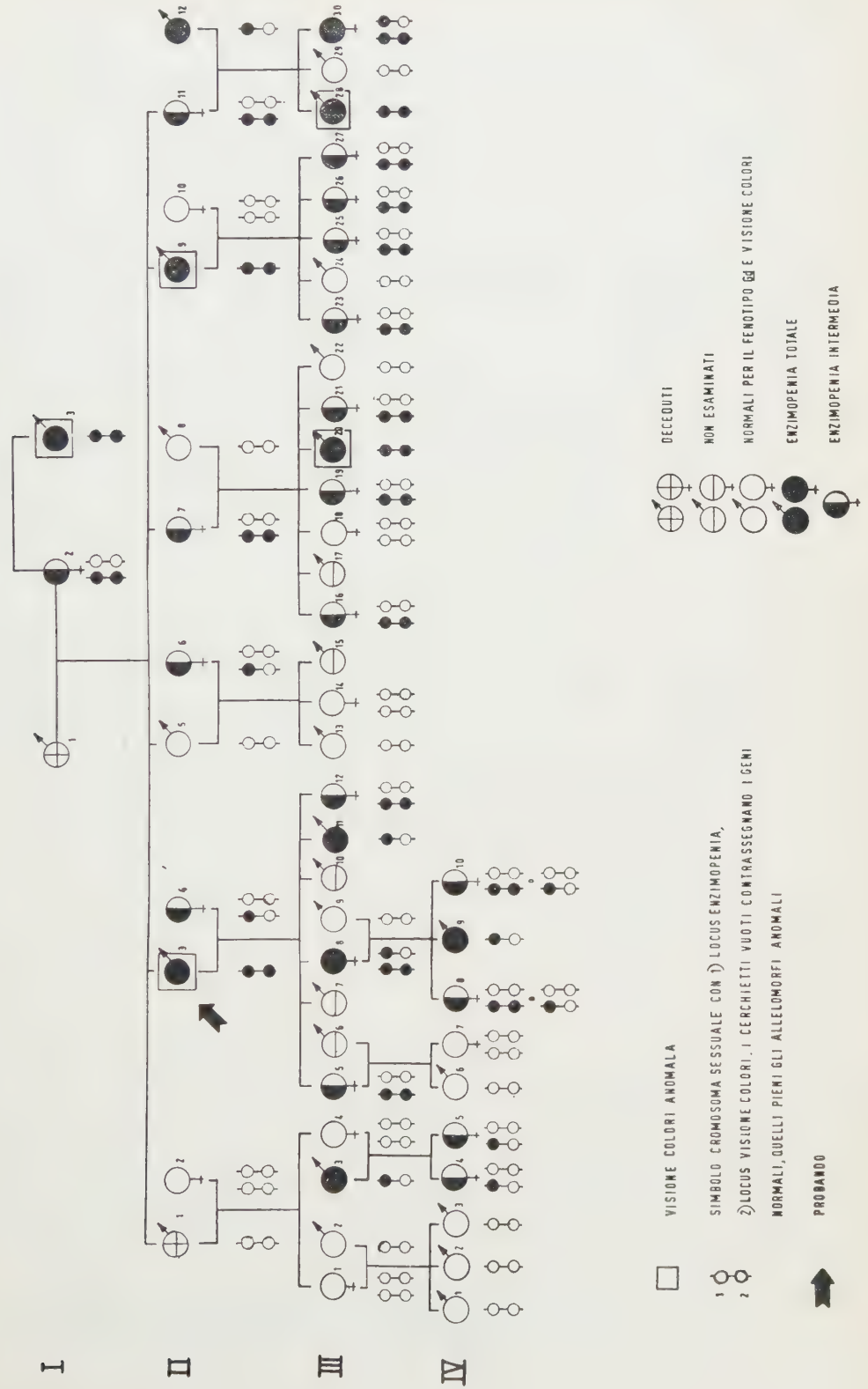
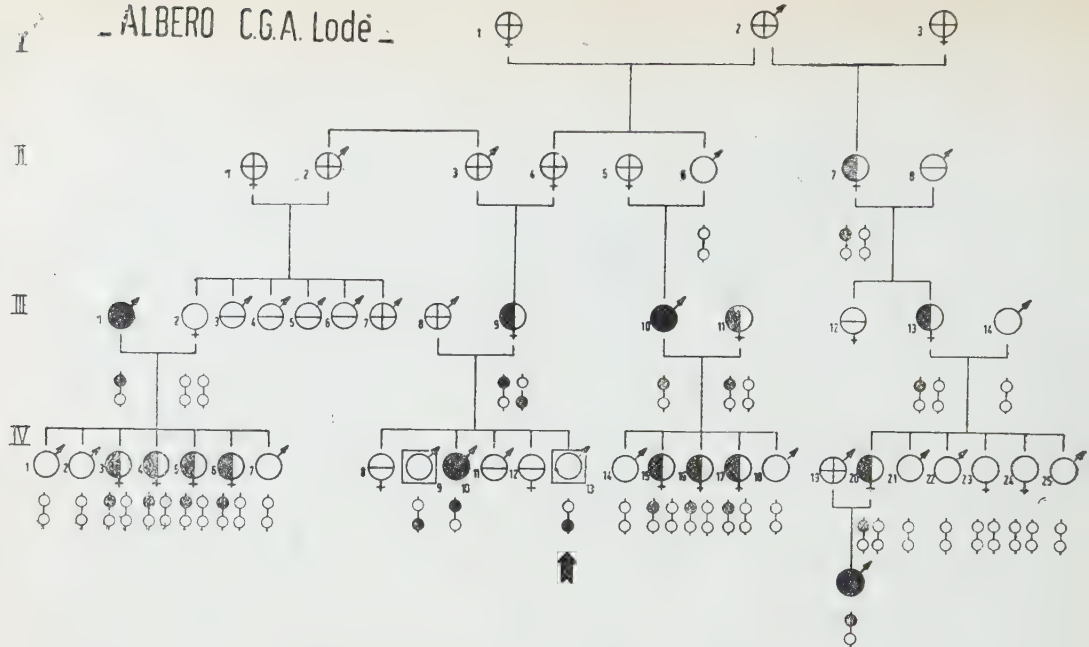
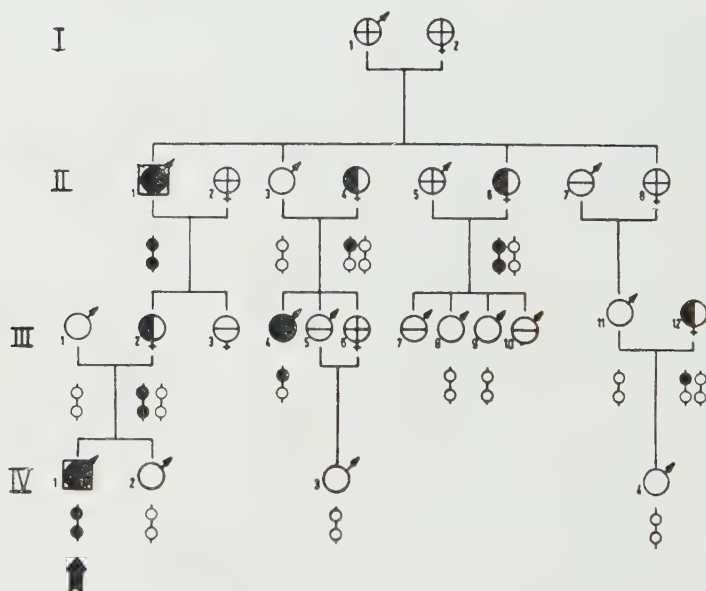


Fig. 1.

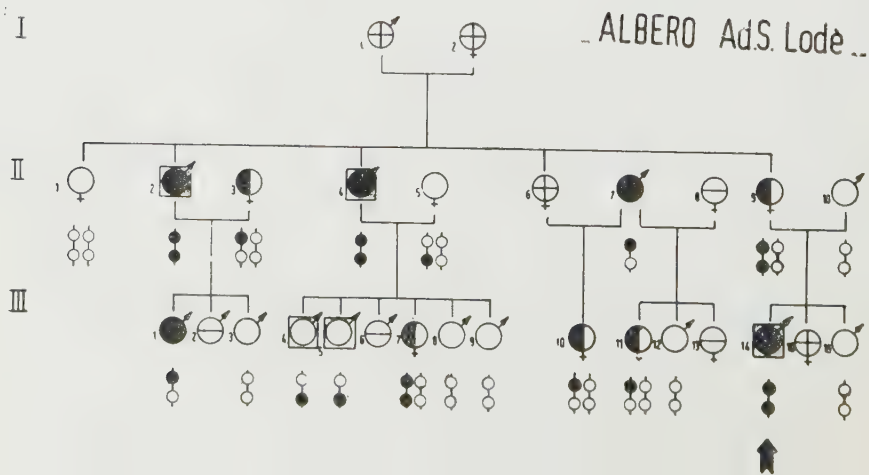
- ALBERO C.G.A. Lodè -



- ALBERO As.S. Lodè -



I



Questi dati sarebbero stati in effetti già sufficienti per concludere in favore del *linkage* al sesso e soprattutto per scartare l'ipotesi che l'allelomorfo Gd (—) possa essere un gene autosomico non recessivo limitato al sesso maschile, tale cioè da comportarsi come dominante completo solo tra i maschi.

Ma prima di accingerci ad una vasta indagine popolazionistica abbiamo ritenuto opportuno ottenere una prova più decisiva studiando la segregazione dell'enzimopenia in famiglie di daltonici, usando cioè un *locus* certamente legato al sesso come marcatore del cromosoma X.

Associazione (linkage) col daltonismo. — Le famiglie daltoniche sono state selezionate attraverso l'esame della visione dei colori con le tavole di Ishihara nella popolazione maschile (prevalentemente quella scolastica) di tre centri della provincia di Nuoro: Siniscola, Torpè e Lodè. Sono stati così individuati 60 daltonici su 700 individui esaminati, non legati tra loro da parentela e senza distinzione delle diverse varietà di discromatopsia. Di essi 14 erano anche enzimopenici mentre quattro pur essendo normali avevano fratelli enzimopenici.

Partendo da questi « probandi » si sono quindi raccolti gli alberi genealogici di cui alle figg. 1 e 2 dove viene illustrata la segregazione dei geni per il daltonismo e l'enzimopenia attraverso famiglie distribuite in almeno 3 e talvolta 4 generazioni. Viene anche riportato il genotipo più probabile nella ipotesi del *linkage* al sesso dell'enzimopenia.

Da questi alberi si può notare subito che i due geni segregano strettamente associati dando luogo nell'ambito di ciascuna famiglia ad una correlazione positiva o negativa totale tra i caratteri fenotipici corrispondenti a seconda che essi si trovino nella fase di « accoppiamento » o « repulsione »⁽²⁾.

È stato calcolato che per le frequenze geniche osservate nella popolazione dove sono stati raccolti questi dati, la probabilità di avere « per caso » delle segregazioni in favore dell'ipotesi di *linkage* come quelle osservate, è estremamente bassa, tanto da poter concludere che il gene per l'enzimopenia è certamente legato al sesso e strettamente associato con quello del daltonismo.

Su questi aspetti statistici e sulla stima della frequenza di ricombinazione⁽²⁾ tra i due loci si riferirà in altra sede.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] ADINOLFI M., BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A., SINISCALCO M., questi « Rendiconti » vol. XXVIII, fasc. 5 (1960).
- [2] BEUTLER E., « Blood », 14, 103 (1959).
- [3] CHILDS B., ZINKHAM W. H., BROWNE E. A., KIMBRO E. L., TORBERT J. V., « Bull. Johns Hopk. Hosp. », 102, 21 (1958).
- [4] SINISCALCO M., *Fondamenti di Genetica Statistica*, Seminario Internazionale di Metodologia Biometrica, Vol. II, Varenna 1955.

(2) Riferendosi a due coppie di geni A, a e B, b , i gameti ricombinati sono Ab e aB per il genotipo « in accoppiamento » (AB/ab) mentre sono AB e ab per il genotipo « in repulsione » (aB/Ab).

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico.* — XXV. *Azione dell'acido deidroascorbico su crescita e respirazione* (*). Nota di CARLA TUA ed ERASMO MARRÉ (**), presentata dal Socio S. TONZIG.

INTRODUZIONE. — Che l'acido ascorbico (AA) inibisca la crescita in quanto si trasforma nei tessuti in acido deidroascorbico (DHA) (che sarebbe così il vero inibitore) è suggerito da numerose osservazioni. In primo luogo, l'inibizione della crescita corrisponde ad un accumulo nei tessuti piuttosto di acido deidroascorbico che di acido ascorbico [1]; in secondo luogo, il pretrattamento con dietilditiocarbammato (DIECA) blocca nella stessa misura l'ossidazione dell'AA (sia nel tessuto che nel mezzo) e l'azione inibente la crescita [2]; infine, il DHA (e non l'AA) esplica *in vitro* una notevole azione inibente su diversi enzimi respiratori [3, 4]. Quest'ultimo dato ha suggerito anche la possibilità che l'azione del DHA sulla crescita comprenda, come anello intermedio, una sua azione sul metabolismo respiratorio; ipotesi che sembrava confermata dal reperto di una notevole inibizione del consumo di ossigeno nei tessuti trattati con AA [5, 6]. Il problema del meccanismo d'azione dell'AA è stato ripreso, nelle ricerche qui riferite, studiando comparativamente gli effetti su crescita e respirazione della somministrazione non solo di AA, ma anche di DHA. Quest'ultimo composto non era stato finora usato, soprattutto per la sua notevole labilità. La constatazione che a pH 5 l'acido deidroascorbico, preparato convenientemente, è stabile per diverse ore, ha permesso lo studio diretto dell'azione di questo composto e il confronto con quella dell'AA.

MATERIALI E METODI.

Dalla parte distale del terzo internodio di piantine di pisello (var. Alaska) cresciute al buio 7-8 giorni in camera termostata a 25°C, venivano prelevati, mediante una taglierina, segmenti di 6 mm che venivano tenuti in acqua distillata fino al momento dell'esperienza. I segmenti venivano poi rapidamente asciugati e introdotti, in eguale quantità, nelle singole vaschette nelle quali venivano incubati. Al termine dell'incubazione il materiale di ogni prova veniva rapidamente lavato in acqua distillata, asciugato e triturato in mortaio con acido metafosforico 10 % in quantità tale che la sua concentrazione finale fosse del 5 %. I mortai erano poi lavati con acido metafosforico 5 % e il liquido di lavaggio era unito allo estratto e centrifugato.

I vari dosaggi sono stati eseguiti su aliquote variabili del sovratanante, a seconda dei casi.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Scienze Botaniche dell'Università di Milano, Laboratori di Botanica e, rispettivamente, di Fisiologia Vegetale. Centro di Studio sulle ossidoriduzioni nei vegetali del C.N.R.

(**) Nella seduta del 14 maggio 1960.

Il consumo d'ossigeno era determinato secondo la tecnica manometrica di Warburg alla temperatura di 25°C; le vaschette contenevano una soluzione tampone ai fosfati 0,05 M, pH 5 (o 5,5 come indicato), acido ascorbico o deidroascorbico alla concentrazione di volta in volta indicata, e nel pozzetto centrale, 0,2 cc di KOH 10 N. L'acido deidroascorbico veniva preparato per ossidazione dell'AA mediante insufflazione di bromo, l'eccesso del quale veniva rimosso facendo gorgogliare azoto. Immediatamente prima dell'esperienza, la soluzione di DHA veniva portata al pH del mezzo di incubazione mediante KOH. Acido ascorbico e acido deidroascorbico erano determinati secondo il metodo di Hughes [7]; per quanto riguarda l'acido deidroascorbico, dosaggi col metodo di Roe e Kuether [8] hanno confermato i dati ottenuti. La crescita è stata misurata, come incremento in lunghezza, in doppio su 10 o 15 segmenti.

ESPERIENZE E RISULTATI.

1. *Effetto dell'AA sulla respirazione in funzione del ritmo della sua ossidazione nel mezzo.*

Esperienze precedenti dimostravano che l'azione inibente dell'AA sulla crescita cessa, o diminuisce fortemente, quando il pretrattamento con un inibitore dell'ascorbico-ossidasi ne arresta o rallenta l'ossidazione a DHA [2]. I dati della Tabella I indicano che il pretrattamento con dietilditio-carbammato (DIECA) ne ostacola altresì l'effetto inibente sulla respirazione. Questi risultati possono interpretarsi in due modi; 1° l'ossidazione dell'AA porta alla comparsa di un composto inibente (il DHA); oppure: 2° la condizione inibente si verifica, soprattutto, *in conseguenza dell'essere in atto l'ossidazione dell'AA*. Quest'ultima ipotesi trova una base sperimentale nei dati che localizzano almeno gran parte dell'attività ascorbico ossidasica sulla parete pectocellulosica, piuttosto che nel plasma endocellulare (Honda [9], Newcomb [10], Butt [11]): dati, del resto, in pieno accordo con l'elevatissima attività del materiale da noi usato (segmenti di internodio di pisello) nell'ossidare l'AA nel mezzo. È chiaro che l'ossidazione di forti quantità di AA a livello delle superfici esterne della cellula può determinare una sensibile riduzione dell'ossigeno disponibile, con possibile caduta della respirazione e possibili ripercussioni sulla crescita. Le esperienze i cui risultati sono illustrati dalla fig. 1, dimostrano che questa seconda ipotesi sembra soddisfacente, almeno per quanto riguarda l'effetto dell'AA sulla respirazione. Si osserva infatti che l'inibizione del consumo di ossigeno passa bruscamente da notevole a praticamente nulla non appena tutto l'AA, inizialmente presente nel mezzo, è passato a DHA. Sembra quindi che sia *l'atto* dell'ossidazione, piuttosto che l'accumulo del prodotto di ossidazione dell'AA, la principale condizione responsabile dell'inibizione respiratoria osservata. Che una diminuzione, anche lieve, della pressione di ossigeno a livello delle superfici cellulari possa indurre una sensibile diminuzione del consumo di ossigeno, almeno nelle nostre condizioni sperimentali, è dimostrato dalla fig. 2, da cui si osserva che una diminuzione della pressione parziale di ossigeno, anche solo da 0,21 atmosfere (aria) a 0,15 atmosfere, porta a una caduta della respirazione di circa il 10%.

TABELLA I.

Inibizione da AA della respirazione e parziale disinibizione da DIECA.

Mezzo di lavaggio	Mezzo di incubazione	mm ³ di O ₂ consumato	Inib. %	μM di AA ossidato nel mezzo
H ₂ O	Tampone	204,4	—	—
H ₂ O	Tampone + AA 1%	158(*)	23	8,8
DIECA 5 ‰	Tampone + AA 1%	177,4(*)	13	4,5

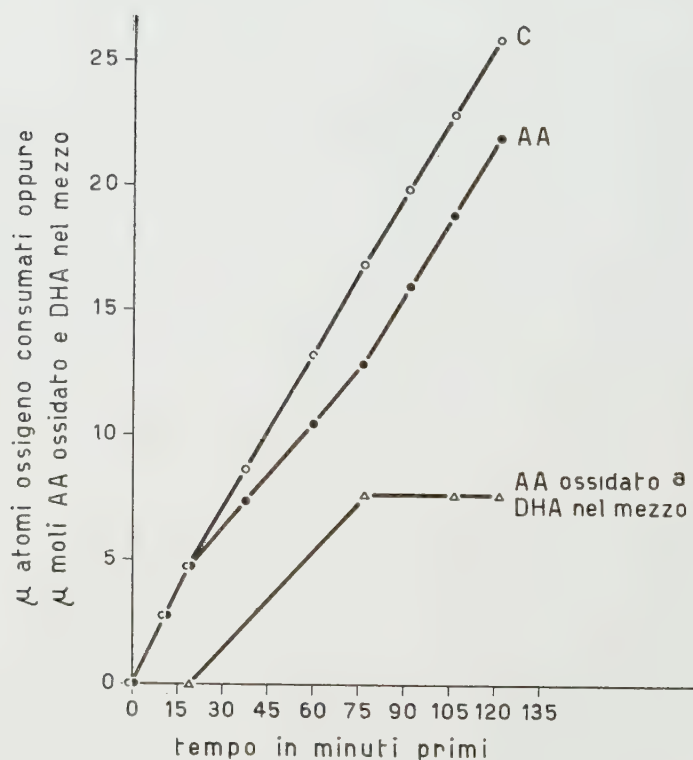
(*) Dati corretti sottraendo la quantità di O₂ corrispondente all'ossidazione dell'AA nel mezzo.

Fig. 1. - Rapporto tra inibizione della respirazione e ossidazione nel mezzo dell'AA aggiunto.

La divergenza tra questo dato e quanto trovato da Thimann e Scheiderman [12] (insensibilità della respirazione a variazioni del consumo di ossigeno per pressioni parziali superiori a 0,1 atmosfere) è presumibilmente

imputabile alle diverse condizioni sperimentali: segmenti mantenuti in camera umida, nel suo caso; segmenti galleggianti in mezzo liquido (e quindi molto maggior ostacolo alla diffusione del gas) nel nostro.

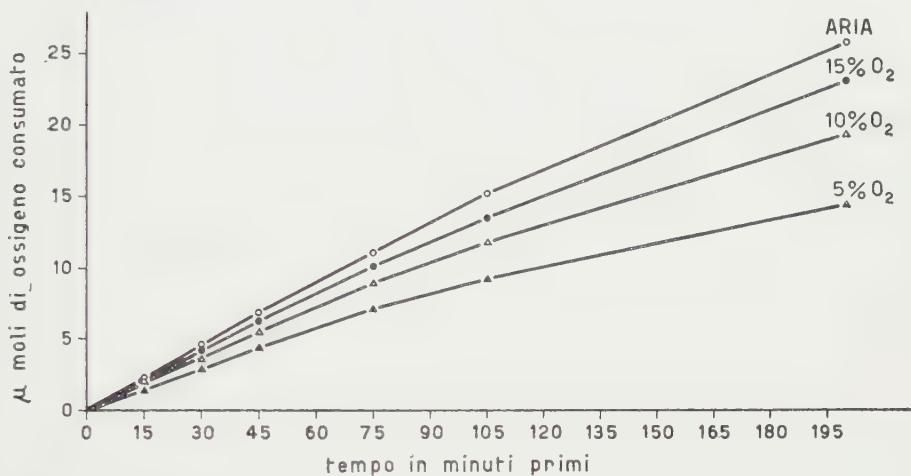


Fig. 2. — Attività respiratoria di segmenti di internodio in funzione della concentrazione in ossigeno nella fase gassosa.

2. Confronto tra azione dell'AA e azione del DHA sulla respirazione e sulla crescita.

La conclusione che l'inibizione respiratoria da trattamento con AA è in larga parte imputabile a condizioni diverse dall'accumulo di DHA nel mezzo o nei tessuti (e presumibilmente a sequestro di ossigeno da parte della reazione ascorbico ossidasica) è confermato dai dati della Tabella II. Questi indicano che l'azione del DHA (somministrato come tale) sulla respirazione è assai minore di quella di un'identica concentrazione di AA. Questo minore effetto non è dovuto né a demolizione del DHA ad acido 2,3-dichetogulonico nel mezzo (risultata trascurabile al termine dell'esperienza), né a minor capacità di penetrare le cellule del DHA, rispetto all'AA (al termine dell'esperienza l'aumento della somma dei due composti nei tessuti era sensibilmente uguale, Tabella II).

Le stesse esperienze presentano altri punti degni di attenzione. Prima di tutto, la lieve inibizione del consumo di O₂ in presenza di DHA sembra riproducibile e abbastanza corrispondente, su base stechiometrica, all'aumento di AA nel tessuto nello stesso tempo; come se il DHA avesse in qualche modo sostituito una frazione (sia pur piccola) di O₂ nella sua funzione di accettore di elettroni dai substrati respiratori. In secondo luogo, in contrasto con la notevole riduzione dell'effetto sulla respirazione, l'effetto del DHA sulla crescita risulta praticamente uguale a quello di una stessa concentrazione in AA. Questo dato nuovo è forse il più interessante tra quelli qui emersi.

TABELLA II.

Confronto tra AA e DHA per quanto riguarda la loro azione sulla crescita e capacità di penetrare nei segmenti di internodio di pisello.

Incubazione in	Concentrazione in				Crescita come		Respiraz. come
	AA		DHA		incremento %	inib. %	μ atomi di O ₂ consum.
	iniz.	fin.	iniz.	fin.			
H ₂ O		180		21	11	—	20
AA 2‰	175	355	29	45	6	45,5	15,5 (*)
DHA 2‰		350		50	4	63,5	18

(*) Dato corretto per l'ossidazione dell'AA nel mezzo.

Esso dimostra che l'ipotesi di una azione dell'AA in quanto semplice sequestratore di O₂, pur spiegando almeno in parte l'effetto sulla respirazione, non può spiegare quello sulla crescita: che resta molto più facilmente interpretabile come conseguenza della comparsa del DHA. Lo stesso dato dimostra pure che l'azione dell'AA o del DHA non deve imputarsi ad un suo grossolano effetto di inibizione del metabolismo ossidativo: infatti il trattamento con AA inibisce la respirazione circa 4 volte più di quello con DHA: mentre i due trattamenti inibiscono la crescita in misura pressoché uguale. D'altra parte la possibilità che il DHA inibisca la crescita in quanto interferisce in qualche modo sul metabolismo ossidativo non è esclusa da questa esperienza, in quanto una sia pur lieve, ma riproducibile, azione del DHA sulla respirazione resta rilevabile. Solo che questa interferenza sembra di natura molto più sottile di quella, precedentemente ipotizzata, secondo cui il DHA avrebbe agito come inibitore largamente aspecifico di un gruppo di enzimi respiratori; essa appare, semmai, piuttosto riferibile alla capacità di questo composto di deviare su di sé, anziché su qualche altro sistema, una frazione del flusso respiratorio di elettroni (vedi, in proposito, i dati circa la caduta del rapporto glutatione ridotto/glutazione ossidato in tessuti trattati con AA).

3. Rapporto tra accumulo di DHA e inibizione della crescita.

In precedenti ricerche si era dato un particolare rilievo alla corrispondenza tra accumulo di DHA in un tessuto e inibizione della sua attività di crescita [1, 2, 5]. Alcune tra le esperienze di questa serie indicano come questo rapporto debba essere inteso, quanto meno, con molta elasticità. Tipici, al riguardo, appaiono i dati della Tabella III, che mostrano come gli effetti del trattamento con AA cessino improvvisamente (siano cioè pronta-

mente reversibili) quando i segmenti vengono trasferiti da un mezzo contenente AA ad uno che ne sia privo; e questo malgrado che negli stessi segmenti il contenuto in DHA rimanga, per tutta l'esperienza, notevolmente elevato, e sempre molto più elevato che nei controlli. Ciò suggerisce l'idea che l'AA, ossidato a livello della superficie cellulare a DHA e penetrato nel plasma come tale, venga in parte ridotto nuovamente ad AA, in parte reso inattivo sia perché segregato nel vacuolo, sia perché complessato da componenti del plasma [1, 3]. Idea che trova sostegno anche nel fatto che, in anaerobiosi totale, solo una parte del DHA presente viene prontamente ridotta ad AA, mentre una aliquota più o meno rilevante, resta a lungo in forma ossidata, quasi fosse esclusa dal gioco delle ossido-riduzioni cellulari.

TABELLA III.

Crescita di segmenti di terzo internodio di pisello in funzione della presenza nel mezzo di AA o della pre-incubazione in AA.

Pre-incub. in	Incub. in	Crescita come incremento %	AA nei segmenti in $\gamma/\text{gr/p. f. r.}$ (*)		DHA nei segmenti in $\gamma/\text{gr/p. f. r.}$ (*)	
			iniz.	fin.	iniz.	fin.
H ₂ O	H ₂ O	4,5	195	193	24	12
H ₂ O	AA	1,5	190	360	27	
AA	H ₂ O	4,5	329	329		65

(*) AA e DHA misurati all'inizio e risp. alla fine del periodo di incubazione.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

I nuovi dati emersi da queste ricerche circa il modo di azione dell'acido ascorbico possono così riassumersi:

1° una parte considerevole dell'effetto inibente sulla respirazione, osservato quando tessuti ad alta attività ascorbico ossidasica vengono posti in contatto con soluzioni di acido ascorbico, sembra imputabile ad una azione di sequestro di ossigeno, corrispondente all'ossidazione dell'AA a livello delle superfici esterne delle cellule ad opera di ascorbico ossidasi localizzata nelle pareti cellulari;

2° l'acido deidroascorbico, somministrato come tale, pur penetrando nei tessuti con relativa facilità, induce sulla respirazione un'inibizione molto modesta (soddisfacentemente riproducibile). Questa diminuzione corrisponde, grosso modo, alla quantità di deidroascorbico che si trova ridotto ad AA nei tessuti al termine dell'esperienza;

3° l'acido deidroascorbico, pur inibendo la respirazione in misura molto minore di quanto non la inibisca una uguale concentrazione in acido ascorbico, inibisce la crescita in misura per lo meno uguale;

4° nei tessuti trattati con acido ascorbico, e in cui si è accumulato acido deidroascorbico, l'inibizione della crescita cessa quando essi vengano trasferiti in mezzo privo di acido ascorbico, malgrado che negli stessi tessuti il livello del DHA permanga alto per un lungo periodo.

Nel loro insieme, questi risultati, mentre confermano l'ipotesi che l'azione dell'AA sulla crescita sia in larga misura dipendente dalla sua trasformazione in DHA, sembrano però escludere che il DHA agisca semplicemente come inibitore aspecifico del metabolismo respiratorio. Essi suggeriscono, invece, la possibilità che questo composto possa agire deviando su di sé, da qualche sistema metabolico interessato alla crescita, una frazione dell'idrogeno proveniente da substrati respiratori.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. MARRÉ e G. LAUDI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 20, 77 (1955).
- [2] L. TOGNOLI e E. MARRÉ, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 278 (1959).
- [3] G. FORTI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 24, 70 (1958).
- [4] E. MARRÉ, G. LAUDI e O. ARRIGONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 18, 460 (1955).
- [5] S. TONZIG and E. MARRÉ, IV Inter. Conference on Growth Regulators (in corso di stampa)
- [6] F. TREZZI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 21, 1-15 (1956).
- [7] R. F. HUGHES, « B. J. », 64, 203 (1956).
- [8] J. H. ROE and C. A., KUETHER, « J. B. Chem. », 147, 299 (1943).
- [9] S. I. HONDA, « Plant Physiol. », 30, 174 (1955).
- [10] E. H. NEWCOMB, « Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. », 76, 504 (1951).
- [11] BUTT, Comunicazione personale.
- [12] THIMANN e SCHNEIDERMAN, « Arch. Bioch. and Biophys. », 67, 466.
- [13] O. ARRIGONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei », 19, 156 (1955).

Fisiologia. — *Azione dell'insulina sull'iperglicemia da lesione spinale nel coniglio.* Nota di GIOVANNA PINNA e FRANCO SOLINAS (*), presentata (**) dal Socio R. MARGARIA.

Precedenti ricerche (Pinna e Gualtierotti, 1959; Pinna e Decherchi, 1960) avevano dimostrato che la legatura del midollo al di sopra dell'intumescenza lombare provoca un aumento significativo della glicemia ed un accumulo di glucosio nel sangue quando questa sostanza venga somministrata periodicamente. Tale alterazione si protrae per due giorni dopo l'intervento, dopodiché gli animali ritornano al comportamento glicemico normale. Si è perciò prospettata l'ipotesi che la legatura del midollo provochi uno squilibrio nella glicoregolazione, ad esempio in seguito ad alterazione della funzione endocrina del pancreas.

Lo scopo della presente ricerca è di accertare appunto se le alterazioni riscontrate siano dovute ad una disfunzione pancreatica con conseguente deficit insulinico.

Gli esperimenti sono stati eseguiti su 28 conigli; la glicemia è stata rilevata su sangue venoso col metodo di Hagedorn-Jensen; la legatura del midollo veniva sempre praticata al di sopra dell'intumescenza lombare.

In un gruppo di 16 conigli tenuti a digiuno da 12 ore è stato legato il midollo. Dopo l'intervento si sono iniettate sottocute alla 6^a e alla 12^a ora 2 unità di insulina, e, 15 minuti dopo ogni iniezione di insulina, 20 ml di glucosio al 33 % sempre sottocute. Alla 24^a ora sono stati iniettati sottocute solo i 20 ml di glucosio al 33 %. Nei due giorni dopo l'intervento gli animali erano tenuti a digiuno e dal terzo giorno in poi a dieta libera. Al terzo e al quarto giorno è stata determinata la curva da carico di glucosio, mediante somministrazione sottocute di 10 ml di una soluzione al 33 %.

Come controllo, ad un secondo gruppo di animali normali (2 conigli), tenuti a dieta libera, sono stati somministrati 10 ml di glucosio al 33 % sottocute, e ad un terzo gruppo (10 conigli) 20 ml di glucosio al 33 % alla 6^a, 12^a e 24^a ora.

Negli animali del primo gruppo si è constatato che la curva da carico di insulina + glucosio ripete approssimativamente la curva da carico di solo glucosio in conigli normali. Alla 6^a ed alla 12^a ora dopo la legatura, in seguito alla somministrazione di insulina e glucosio si notava un aumento della glicemia, che raggiungeva le punte massime all'8^a (203 ± 57 mg % cc) e alla 14^a ora (234 ± 72 mg % cc) dall'intervento, cioè con un'ora di ritardo rispetto alla curva da carico di glucosio nei conigli normali.

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Sassari.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

Alla 24^a ora si è somministrato solo glucosio; la glicemia, che alla 25^a ora non presentava aumentano significativo rispetto a quella dei controlli, si manteneva però alta fino alla 27^a ora e solo alla 32^a ritornava a valori vicini ai normali, cioè con quattro ore di ritardo rispetto ai controlli. Al terzo e quarto giorno la curva da carico di glucosio negli animali operati e nei controlli era molto simile; ancora al terzo giorno però gli animali operati presentavano un lieve ritardo nella normalizzazione della glicemia.

In conclusione da questi dati si può dedurre: che esiste presumibilmente nei conigli con legatura del midollo un temporaneo deficit di insulina, che

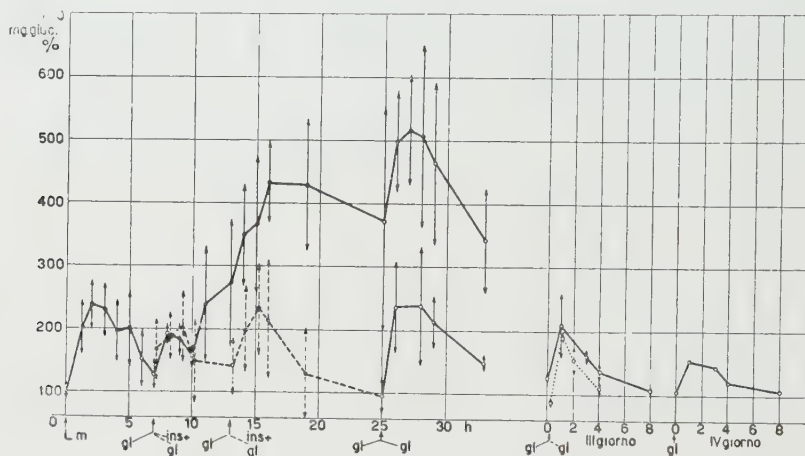


Fig. 1. - Diagramma corrispondente alla variazione della glicemia in conigli ai quali è stato legato il midollo, in seguito a somministrazione di glucosio e di insulina + glucosio.

Sull'ascissa sono indicati i tempi in ore. Sull'ordinata i mg di glucosio per 100 cc di sangue. Le linee verticali indicano le deviazioni standard.

Lm = legatura del midollo.

— = curva da carico dopo somministrazione di glucosio.

- - - = curva da carico dopo somministrazione di insulina + glucosio.

..... = curva da carico di glucosio in conigli normali.

può essere compensato da somministrazione esogena della sostanza: il trattamento con insulina in questo periodo accelera il ritorno alla norma del metabolismo del glucosio.

Per spiegare tale deficit insulinico si può supporre che la lesione cronica del S.N.C. provochi una temporanea alterazione delle isole pancreatiche. Tale alterazione sembra dovuta più ad una inattività temporanea che ad un esaurimento da eccessivo stimolo. Quando vi è una temporanea inattività la somministrazione di insulina può permettere la restaurazione della granulazione specifica delle cellule beta, come è stato visto da Copp e Barclay (1923) e da Hausberger e Ramsay (1952). Controlli istologici in corso di esecuzione sembrano dimostrare che la spinalizzazione induce una scomparsa dei granuli specifici beta, legati alla secrezione di insulina, come nell'inattività delle isole.

Alternativamente la quantità di insulina secreta dal pancreas può essere normale, ma potrebbe venir bloccata da sostanze antagoniste, come avviene talvolta nel coma diabetico (Baird e Bornstein, 1957). Tale possibilità non appare probabile poiché la somministrazione di insulina in quantità limitata, corrispondente all'aumento della glicemia, la riporta alla norma.

Altra ipotesi da considerare è quella di una maggior resistenza insulinica associata ad una diminuita tolleranza per i carboidrati, come è stato visto da vari autori in caso di scariche emotive e di « sham rage » (Gellhorn e coll., 1941; McCullagh, 1954), di lesioni ipotalamiche e surrenaliche associate (Beattie, 1954), di tumori del cervello (Paton e Petch, 1954), di lesioni del cervelletto e dell'ipotalamo (Ranson e coll., 1938; Kennedy, 1952) e del tronco dell'encefalo (Anderson e coll., 1952). Le alterazioni nella funzionalità

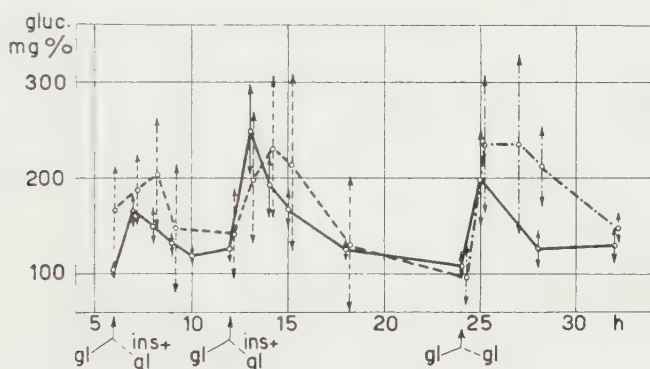


Fig. 2. - Curva da carico di insulina + glucosio in conigli con legatura del midollo.

Sull'ascissa sono indicati i tempi in ore. Sull'ordinata i mg di glucosio per 100 cc di sangue.

- = curva da carico di insulina + glucosio.
- - - - - = curva da carico di di insulina + glucosio.
- = curva da carico di glucosio in conigli normali.

del pancreas in seguito a legatura del midollo spinale potrebbero aver luogo attraverso un'alterazione nel sistema vegetativo conseguente alla lesione spinale. Tale ipotesi però non potrebbe spiegare la anche maggior iperglicemia prodotta da lesioni dell'encefalo sia dirette che indirette (legatura delle carotidi con conseguente arresto parziale della circolazione). In questo caso infatti non si dovrebbe produrre una modificazione rilevante nella catena vegetativa toracoaddominale.

Ci pare lecito estendere l'osservazione dell'effetto iperglicemizzante conseguente all'alterazione midollare o a lesioni limitate dell'encefalo e ritenere che in generale qualunque modificazione anatomica o funzionale del S.N.C. provochi un'iperglicemia. Tale ipotesi è anche avvalorata dalle ricerche di Airapetiants (1956) che ha riscontrato una breve iperglicemia in seguito all'alterazione nelle funzioni superiori del S.N.C. dovuta al prolungamento occasionale o alla intensificazione dell'effetto di uno stimolo differenziato

usato nel condizionamento del cane. Quando lo stesso stimolo sia usato giornalmente si instaura uno stato di iperglicemia stabile. La normalizzazione dell'attività condizionata riflessa è accompagnata dalla normalizzazione nel contenuto di zucchero nel sangue. In questo caso la modificazione di una funzione superiore del S.N.C., senza alcuna lesione diretta o indiretta, provoca un aumento della glicemia.

Si può concludere che l'iperglicemia sia quindi un fenomeno costante che accompagni ogni alterazione di una certa consistenza nell'attività del sistema nervoso centrale.

BIBLIOGRAFIA.

- AIRAPETIANTS M. G., « Trud. Inst. Vissh. nerv. deiat., Akad. Nauk. S.S.S.R. » 2, 223 (1956).
ANDERSON E., RIOCH D. MCK e HAYMAKER W., « Acta neuroveg. », 5, 131 (1952).
BAIRD C. W. e BORNSTEIN J., « Lancet », 1, 111 (1957).
BEATTIE J., « Brit. Med. J. », 1, 1287 (1954).
COPP E. F. F. e BARCLAY A. J., « J. Metab. Res. », 4, 445 (1923).
GELLHORN E., CARTELL R. e FELDMAN J., « Amer. J. Physiol. », 133, 532 (1941).
HAUSBERGER F. X. e RAMSAY A. J., « Anat. Rec. », 112, 341 (1952).
KENNEDY G. C., « CIBA Foundation Colloquia on Endocrinology », 203, 4 (1952) London.
McCULLAGH E. P., « Diabetes », 3, 491 (1954).
PATON A. e PETCH C. P., « Brit. Med. J. », 1, 855 (1954).
PINNA G. e GUALTIEROTTI T., « Rendic. Acc. Naz. Lincei », 26, 574 (1959).
PINNA G. e DECHERCHI M. S., « Boll. Soc. It. Biol. sper. », 1960 (in corso di stampa).
RANSON S. W., FISHER C. e INGRAM W. R., « Endocrinology », 23, 175 (1938).

Fisiologia. — *Modificazioni dell'eccitabilità degli efferenti in un nervo misto provocate dalla sezione delle radici sensitive e motorie.*
Nota di TORQUATO GUALTIEROTTI, MARIO DECANDIA e RODOLFO CERMELLI (*), presentata (**) dal Socio R. MARGARIA.

Spinelli e coll. (1958) avevano rilevato, stimolando lo sciatico nell'uomo con una coppia di stimoli ad intervallo variabile da 10 a 100 millisecondi, una progressiva modificazione di ampiezza della seconda risposta elettromiografica registrata dal gastrocnemio, conseguente alla stimolazione delle fibre efferenti.

Lo stesso fenomeno era stato osservato nel gatto curarizzato e spinalizzato al di sopra dell'intumescenza lombare; in queste condizioni infatti si era osservata una riduzione della risposta elettrica diretta, registrata da un ramo dello sciatico quando lo stimolo sul nervo era preceduto da uno stimolo condizionante ad un intervallo non maggiore di 60-70 msec (Gualtierotti, 1959). Si era fatta allora l'ipotesi che tale diminuzione fosse dovuta ad una modificazione di eccitabilità dei motoneuroni che si propagava lungo l'assone. Infatti, dopo il taglio, la legatura, il raffreddamento o la novocainizzazione del nervo a monte degli elettroli stimolatori, non si osservava più alcuna riduzione della risposta (Gualtierotti, 1959): per di più l'andamento dell'inibizione antidromica dei motoneuroni e quello delle variazioni di eccitabilità dei relativi assoni venivano modificati parallelamente dalla diidro-betaeritroidina (Gualtierotti, in corso di stampa).

Lo scopo della presente ricerca è di stabilire se le modificazioni di eccitabilità suddescritte siano dovute

A) al periodo refrattario relativo prodotto dalla scarica polisintaptica conseguente alla stimolazione contemporanea delle fibre afferenti per opera del primo stimolo (condizionante); oppure:

B) a modificazioni della eccitabilità del corpo cellulare dei motoneuroni spinali propagate lungo l'assone, non conseguenti ad un precedente stato di eccitazione; in questo caso le vie afferenti sarebbero costituite da:
1) le fibre sensitive dai propriocettori muscolari passanti per le radici dorsali; 2) le fibre efferenti stimulate antidromicamente, sia per invasione diretta del corpo del motoneurone, sia attraverso il circuito inibitore di Renshaw; 3) fibre afferenti che non passino per le radici dorsali.

Gli esperimenti sono stati eseguiti su gatti spinalizzati mediante legatura al di sopra dell'intumescenza lombare, in lieve narcosi eterea, o decerebrati intercollicolarmente. Il primo stimolo veniva applicato sul tronco

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Sassari.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

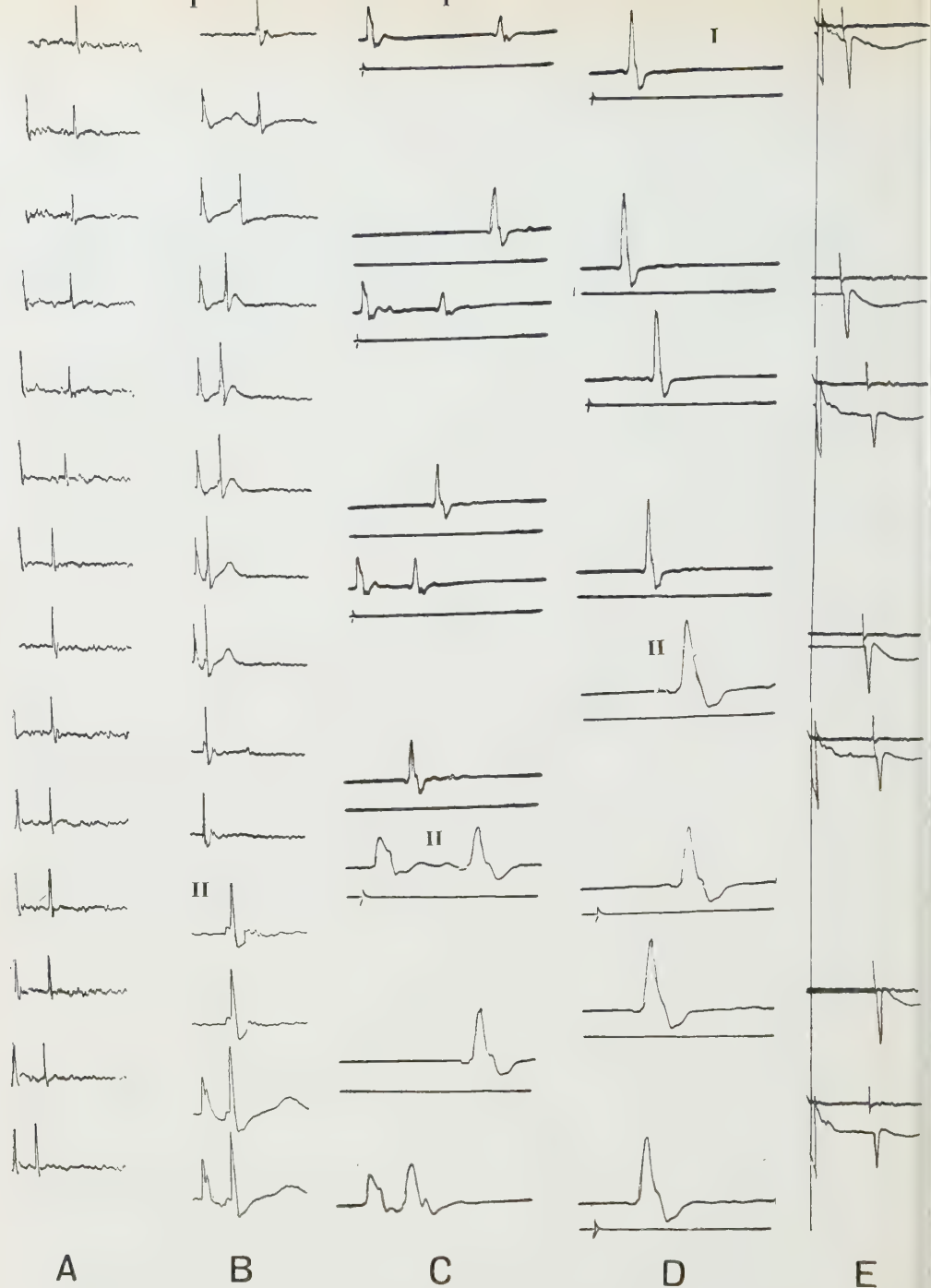


Fig. 1. — Gatto spinalizzato al di sopra dell'intumescenza lombare.

A Sono rappresentate le risposte elettriche registrate dal nervo peroneo posteriore seguenti la doppia stimolazione del tronco dello sciatico, previa sezione di tutte le radici sensitive. La seconda risposta diretta mostra la massima diminuzione di ampiezza quando lo stimolo condizionante è ad un intervallo di 50 msec. Asse dei tempi = 50 msec. L'intervallo varia da 50 a 30 msec.

B Registrazione come in *A*. Il primo potenziale rappresenta la risposta riflessa dovuta alla stimolazione delle radici sensitive; il secondo la risposta diretta seguente la stimolazione del tronco dello sciatico. Si noti un aumento della risposta diretta massimo per un intervallo fra i due stimoli di 18 msec. Asse dei tempi in *B I* = 150 msec; in *B II* = 50 msec. L'intervallo tra i due stimoli varia da 55 a 18 msec.

C Registrazione delle risposte elettriche del gastrocnemio. Il primo potenziale rappresenta la risposta diretta seguente la stimolazione di un gruppo di radici motorie integre; il secondo la risposta diretta alla stimolazione del tronco dello sciatico. Il primo stimolo è inscritto nella traccia inferiore. Si noti la diminuzione della seconda risposta muscolare come in *A*. Asse dei tempi in *C I* = 150 msec; in *C II* = 50 msec. L'intervallo varia da 100 a 20 msec.

D Registrazione come in *C*. È rappresentata la risposta diretta seguente la stimolazione del tronco dello sciatico. Il primo stimolo (condizionante) è applicato ad un gruppo di radici motorie sezionate a valle (stimolo inscritto nella traccia inferiore). La riduzione della risposta riflessa è tuttora presente e raggiunge il suo massimo a 25 msec d'intervallo fra i due stimoli. Asse dei tempi in *D I* = 150 msec; in *D II* = 50 msec. L'intervallo varia da 50 a 10 msec.

E Registrazione come in *C*. Il primo potenziale rappresenta la risposta diretta seguente la stimolazione di un gruppo di radici motorie sezionate a monte, il secondo la risposta diretta dovuta alla stimolazione del tronco dello sciatico. Il secondo stimolo è inscritto nella traccia superiore. Si osservi la riduzione della seconda risposta muscolare. La riduzione è massima per un intervallo di 55 msec. Asse dei tempi = 150 msec. Intervallo tra i due stimoli variante da 65 a 30 msec.

dello sciatico, oppure su un gruppo di radici sensitive, oppure su un gruppo di radici motorie integre o interrotte a monte o a valle. Il secondo stimolo era invece sempre localizzato sul tronco dello sciatico. La registrazione del potenziale di risposta veniva effettuata dal ramo posteriore dello sciatico (peroneo posteriore), all'altezza del tendine d'Achille, o dal muscolo gastrocnemio.

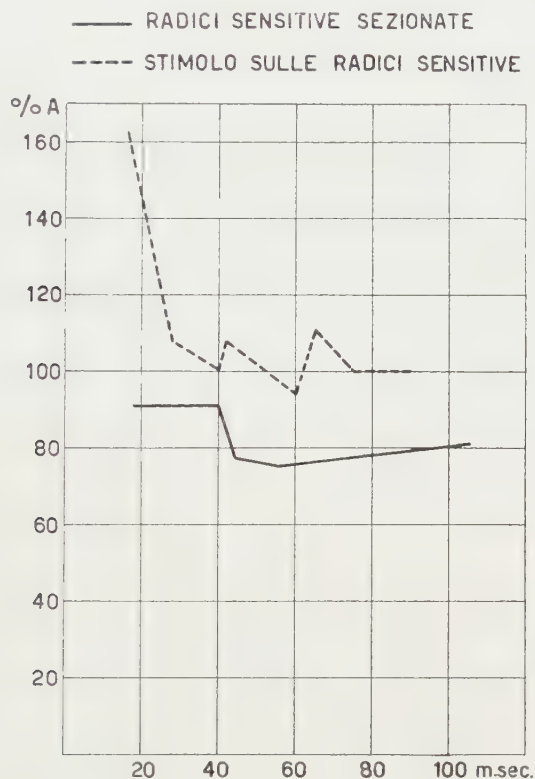


Fig. 2. — Gatto spinalizzato al di sopra dell'intumescenza lombare.

Registrazione del nervo peroneo posteriore. Variazione di eccitabilità della seconda risposta diretta quando il primo stimolo venga applicato sul tronco dello sciatico previa sezione totale delle radici posteriori (linea continua), il punto della massima riduzione è a 55 msec d'intervallo dal secondo stimolo. Variazione di eccitabilità quando il primo stimolo venga applicato su un gruppo di radici sensitive (linea tratteggiata). La facilitazione raggiunge il suo valore massimo a 15 msec d'intervallo tra i due stimoli.

INFLUENZA DELLE RADICI SENSITIVE.

Stimolando il tronco dello sciatico con una coppia di stimoli e registrando dal peroneo posteriore, previa sezione totale delle radici sensitive, il fenomeno di riduzione della risposta diretta si osservava egualmente (fig. 1 A e fig. 2). Stimolando un gruppo delle stesse radici, sezionate a valle, si otteneva al contrario una facilitazione della risposta che appariva di ampiezza assai superiore alla norma (fig. 1 B e fig. 2).

INFLUENZA DELLE RADICI MOTORIE.

Stimolando una parte delle radici motorie sezionate a valle, e lasciando integre le altre, si otteneva riduzione meno marcata o per intervalli tra i due stimoli minori: 60-20 anziché 300-15 msec (fig. 1 D e fig. 3). Stimolando uno qualunque dei due gruppi di radici motorie intatte si otteneva il fenomeno di riduzione della seconda risposta diretta come stimolando il nervo (fig. 1 C e fig. 3). La riduzione della risposta si manifestava anche stimolando una parte delle radici motorie sezionate a monte, purché alcune delle radici motorie fossero intatte (fig. 1 E e fig. 3).

Dall'insieme di questi dati sembra doversi escludere l'ipotesi tendente ad imputare la diminuzione d'eccitabilità delle fibre efferenti alla scarica

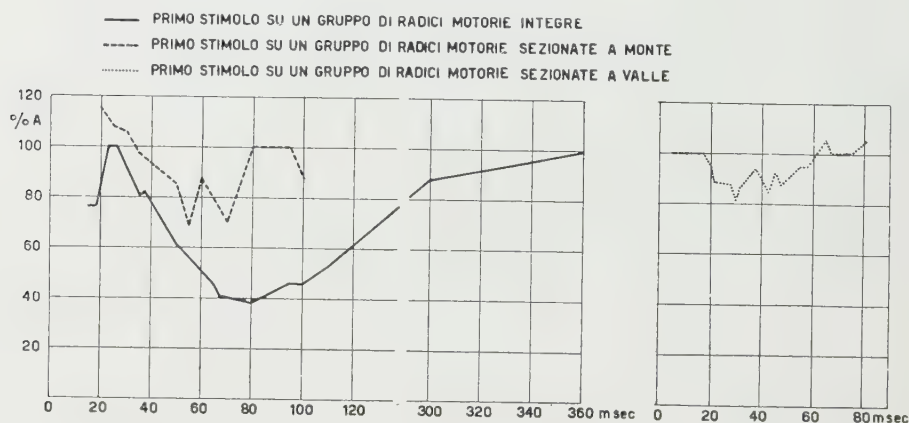


Fig. 3. - Gatto spinalizzato al di sopra dell'intumescenza lombare.

Registrazione del gostroenemio. Variazione di eccitabilità della seconda risposta diretta quando il primo stimolo venga applicato su un gruppo di radici motorie integre (linea continua). La riduzione raggiunge il suo valore massimo a 80 msec d'intervallo tra i due stimoli. Stessa variazione di eccitabilità quando il primo stimolo venga applicato su un gruppo di radici motorie sezionate a monte (linea tratteggiata). La riduzione massima avviene a 55 msec d'intervallo. Variazione di eccitabilità della seconda risposta diretta quando il primo stimolo venga applicato su un gruppo di radici motorie sezionate a valle (linea punteggiata). La riduzione massima avviene a 30 msec d'intervallo tra i due stimoli.

riflessa polisinaptica: infatti si ha diminuzione di eccitabilità sia applicando il primo stimolo condizionante alle sole radici motorie tagliate a valle, che non generano risposta riflessa, sia dopo interruzione di tutte le vie afferenti spinali (taglio delle radici sensitive). In presenza di risposte riflesse, quali si ottengono stimolando le radici dorsali, si osservava anziché una diminuzione, un aumento dell'eccitabilità delle fibre motorie.

Si può avanzare quindi l'ipotesi che esista una via afferente di origine muscolare passante per le radici anteriori che influenzi l'eccitabilità delle fibre motorie dello sciatico via motoneuroni spinali. Infatti sia la stimolazione antidromica delle radici anteriori sezionate a valle, sia la stimolazione ortodromica di vie efferenti tagliate a monte, quando sia intatta parte delle stesse, provocano la riduzione della seconda risposta diretta registrata dal

nervo o dal muscolo. Che la via afferente responsabile di questo fenomeno non passi per le radici sensitive è dimostrato dal fatto che la riduzione di risposta si verifica egualmente, nonostante la sezione totale delle radici sensitive.

Concludendo, è presumibile che esistano vie di ritorno muscolari passanti per le radici motorie: queste vie, tramite i motoneuroni spinali, altererebbero l'eccitabilità delle vie efferenti periferiche.

BIBLIOGRAFIA.

GUALTIEROTTI T., « Rendic. Acc. Naz. Lincei », 26, 578 (1959).

GUALTIEROTTI T., « Boll. Soc. It. Biol. sper. », in corso di stampa.

SPINELLI D., GUALTIEROTTI T. e MORPURGO C., Atti XI Congr. Soc. It. Anestesiologia, Venezia (1958).

Fisiologia. — *Tolleranza all'insulina nei conigli con lesioni spinali*^(*). Nota di FRANCO SOLINAS e GIOVANNA PINNA, presentata^(**) dal Socio R. MARGARIA.

Molte alterazioni del sistema nervoso centrale, quali lesioni del cervello e dell'ipotalamo (Ranson e coll., 1938; Kennedy, 1952), sezioni del tronco dell'encefalo (Anderson e coll., 1952), sezioni ipotalamiche associate ad asportazione della midollare surrenale (Beattie, 1954), un semplice trauma cranico (Ruesch & Bowman, 1944), tumori del cervello (Paton & Petch, 1954), una carica emotiva e la «sham rage» (Gellhorn e coll. 1941; McCullagh, 1954), possono causare una temporanea diminuzione del limite di tolleranza al glucosio associato ad un aumento della resistenza insulinica.

Avendo riscontrato in un precedente lavoro (Pinna & Decherchi, 1960) una diminuita tolleranza al glucosio in animali ai quali era stata praticata la legatura del midollo spinale, ci è sembrato opportuno vedere se tali animali presentassero anche un'alterata resistenza all'insulina.

Gli esperimenti sono stati eseguiti su un totale di 16 conigli, divisi in 5 gruppi.

1° Gruppo: a 4 conigli sono state iniettate sottocute 2,3 unità di insulina 15 minuti dopo la legatura del midollo sopra l'intumescenza lombare, eseguita dopo 12 ore di digiuno. La glicemia un'ora dopo la legatura del midollo era 240 ± 38 mg % cc di sangue e la quantità di insulina iniettata manteneva pressoché alla norma la glicemia.

2° Gruppo: a 2 conigli sottoposti allo stesso intervento degli animali del gruppo precedente è stata somministrata 1 unità di insulina 6 ore dopo la legatura del midollo.

3° Gruppo: a 4 conigli è stata somministrata 1 unità di insulina 12 e 24 ore dopo lo stesso intervento.

4° Gruppo: a 4 conigli è stata iniettata 1 unità di insulina al terzo giorno dall'intervento. Nei due giorni precedenti gli animali erano stati tenuti a digiuno, con somministrazione di glucosio e insulina.

5° Gruppo: A 2 animali normali si è iniettata sottocute per controllo 1 unità di insulina, tenendo conto del loro tasso glicemico come era stato per gli animali operati.

In tutti gli animali si sono fatti prelievi di sangue venoso prima della somministrazione di insulina e dopo 1, 2, 3, 4 e 6 ore, in modo da seguire l'andamento della glicemia.

La somministrazione di insulina subito dopo la legatura del midollo, quando cioè gli animali avevano valori glicemici di 200 ± 40 mg % cc di

(*) Dall'Istituto di Fisiologia Umana dell'Università di Sassari.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

sangue, provocava un abbassamento della glicemia, che, dopo 2 ore, raggiungeva valori normali (98 ± 17 mg % cc), e continuava poi a diminuire sino alla 5^a ora, quando si riscontravano valori di 42 ± 9 mg % cc. Dalla 5^a ora in poi la glicemia aumentava progressivamente, fino a ritornare alla norma dopo circa 8 ore dalla legatura del midollo.

L'insulina iniettata alla 6^a ora dopo l'intervento provocava massima la ipoglicemia (78 ± 1 mg % cc) a 2 ore dalla somministrazione, con un'ora di ritardo cioè rispetto ai controlli. Con lievi variazioni tale valore si manteneva costante fino a 12 ore dall'intervento.

Il comportamento della glicemia era lo stesso quando si somministrava insulina dopo 12 o 24 ore dall'intervento. La massima ipoglicemia era raggiunta in entrambi i casi a 3 ore dall'iniezione, con valori rispettivamente di 56 ± 15 e 43 ± 13 mg %. Dalla 3^a ora in poi la glicemia risaliva, avvicinandosi alla norma alla 6^a ora.

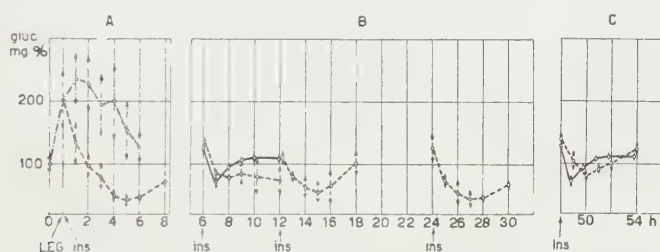


Fig. 1. — Andamento della glicemia in seguito ad iniezione di insulina subito dopo la legatura del midollo nel coniglio (A), a distanza di 6, 12, 24 ore (B) e a 48 ore (C).

Sull'ascissa sono indicati i tempi in ore. Sull'ordinata i mg di glucosio per 100 cc di sangue.

LEG = legatura del midollo.

----- = glicemia da legatura midollare.

..... = curva di tolleranza insulinica negli animali operati.

———— = curva di tolleranza insulinica nei controlli.

Iniettando insulina al 3° giorno dalla legatura del midollo, si ottenevano i valori minimi di glicemia dopo 2 ore, e questi erano uguali ai valori minimi normali.

La notevole diminuzione della glicemia osservata in seguito a somministrazione di insulina nelle prime ore dopo la legatura del midollo, può essere dovuta al fatto che la glicemia, dopo il brusco aumento seguente la legatura midollare, tende spontaneamente a diminuire. I valori riscontrati potrebbero quindi dipendere dall'azione dell'insulina esogena che si sommerebbe a quella dell'insulina endogena. Questa ipotesi è però poco probabile perché l'ipoglicemia indotta dall'insulina somministrata blocca la produzione di insulina.

Dopo 6, 12 e 24 ore dalla legatura del midollo si ha, negli animali operati, un aumento della tolleranza insulinica, come risulta dalla fig. 1. Infatti i minimi valori di glicemia sono raggiunti con 1-2 ore di ritardo rispetto ai più bassi valori riscontrati negli animali integri.

Le curve eseguite al terzo giorno mostrano un'evidente tendenza al ritorno alla norma della tolleranza insulinica.

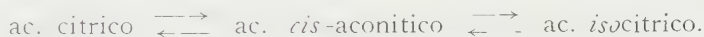
In conclusione, in seguito alla legatura del midollo si è notata un'aumentata resistenza all'insulina. Tale fenomeno si accompagna ad un'alterazione del metabolismo dello zucchero e, in via d'ipotesi, potrebbe essere attribuito ad una temporanea alterazione funzionale del corticosurrene, con eccesso di increzione di steroidi glucoattivi, dei quali è nota l'azione antinsulinica (Ingle & Thorn, 1941; Long, 1942). Ciò potrebbe verificarsi secondariamente ad un'attivazione corticotropinogenica (ACTH) ipotalamo-prefisaria, connessa all'intervento operatorio. Il controllo istologico degli organi summenzionati è in corso.

BIBLIOGRAFIA.

- ANDERSON E., RIOCH D. MCK. e HAYMAKER W., «Acta neuroveg.», 5, 132 (1952).
BEATTIE J., «Brit. Med. J.», 1, 1287 (1954).
GELLHORN E., CARTELL R. e FELDMAN J., «Amer. J. Physiol.», 133, 532 (1941).
KENNEDY G. C., «CIBA Foundation Colloquia on Endocrinology», 4, 203 (1952). London.
INGLE D. J. e THORN G. W., «Amer. J. Physiol.», 132, 670 (1941).
LONG C. N. H., «Endocrinology», 30, 870 (1942).
McCULLAGH E. P., «Diabetes», 3, 491 (1954).
PATON A. e PETCH C. P., «Brit. Med. J.», 1, 855 (1954).
PINNA G. e DECHERCHI S., «Boll. Soc. It. Biol. Sper.», 1960, in corso di stampa.
RANSON S. W., FISHER C. e INGRAM W. R., «Endocrinology», 23, 175 (1938).
RUESCH J. e BOWMAN K. M., «J. nerv. ment. Dis.», 99, 842 (1944).

Biochimica. — *Differenze metaboliche tra diaframma e muscolo grande dorsale del Ratto rivelate dall'intossicazione da fluoroacetato* (*). Nota di PAOLO BUFFA, ERNESTO CARAFOLI e UMBERTO MUSCATELLO, presentata (**) dal Socio M. ALOISI.

Il meccanismo biochimico di azione del fluoroacetato ($\text{CH}_2\text{F}\cdot\text{COO}^-$), il principio tossico, estremamente attivo, della pianta sudafricana *Dichapetalum cymosum* (Marais, 1944), è peculiare: nell'organismo animale viene attivato come se fosse un metabolita normale e trasformato, sempre con un meccanismo fisiologico, in acido fluorocitrico, il quale produce un blocco irreversibile nel ciclo degli acidi tricarbossilici inibendo l'aconitasi, l'enzima che catalizza l'equilibrio



La tossicità del fluoroacetato è dovuta a questa sintesi abnorme, una vera e propria « sintesi letale » (Peters, 1952) ed il composto tossico non è in realtà il fluoroacetato, ma il fluorocitrato. L'intossicazione da fluoroacetato è caratterizzata da forti accumuli di citrato nei tessuti (Buffa e Peters, 1949) con localizzazione intracellulare dato che gli enzimi del ciclo degli acidi tricarbossilici sono organizzati nei mitocondri e la membrana cellulare è notevolmente impermeabile verso lo ione, molto elettronegativo, dell'acido citrico.

Il fluoroacetato produce una sintomatologia varia nei diversi animali (Foss, 1948; Chenoweth, 1949); nel Ratto causa, tra l'altro, una marcatisima ipotermia (Buffa e Filippini-Lera Buffa, 1959). Ora, in un'indagine sulle relazioni tra il meccanismo biochimico d'azione del fluoroacetato ed il suo effetto sulla temperatura del Ratto si è trovato che la capacità ossidativa verso il piruvato dei mitocondri isolati dal tessuto muscolare striate dell'animale gravemente intossicato con fluoroacetato era diminuita del 70% (Buffa, Azzone, Carafoli e Muscatello, 1960), mentre la respirazione del diaframma incubato *in vitro* con piruvato non appariva significativamente modificata rispetto a quella dei controlli (Buffa, 1959, osservazioni non pubblicate). Questa differenza di comportamento tra i mitocondri muscolari isolati ed il diaframma integro appariva tanto più sorprendente in quanto proprio nel diaframma dell'animale intossicato con fluoroacetato

(*) Ricerca eseguita nel Centro « G. Vernoni » per lo studio della Fisiopatologia del C.N.R., presso l'Istituto di Patologia Generale dell'Università di Modena, con un sussidio della Muscular Dystrophy Associations of America, Inc.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

si accumula una elevata quantità di acido citrico, (Buffa e Peters, 1949), ciò che indica un'avvenuta inibizione del ciclo degli acidi tricarbossilici.

Per chiarire questo punto, non trascurabile dato che il diaframma viene considerato e diffusamente usato come un campione tipico del tessuto muscolare scheletrico, si è studiato l'effetto della intossicazione da fluoroacetato sul tessuto e sui mitocondri del diaframma e del muscolo grande dorsale e sul contenuto di acido citrico di questi due muscoli. Si è scelto il muscolo grande dorsale poiché ha una parte sottile da cui si possono ricavare lembi paragonabili a quelli del diaframma e perché, come tipo di tessuto, è molto simile alla generalità dei muscoli scheletrici del Ratto. Quello della Cavia è già stato utilizzato per studi metabolici (Smelser, 1944).

MATERIALI E METODI.

Si sono usati 154 ratti albinici dei due sessi; essi erano in parte del ceppo Wistar linea Glaxo 2 A (WAG-2 A) ed in parte animali comuni non selezionati. Nei risultati non si è fatta distinzione tra i due tipi di ratti dato che non vi erano differenze e neppure, per la stessa ragione, si è fatta distinzione tra maschi e femmine.

Gli animali, tenuti a sola acqua per 16-20 ore, venivano iniettati, per via intraperitoneale, con fluoroacetato di sodio, 20 mg/kg di peso corporeo (soluzione di 20 mg/ml), ed uccisi per decapitazione dopo 90 minuti. Gli animali di controllo venivano iniettati con NaCl 0,9% e trattati allo stesso modo. I metodi di preparazione e di saggio dei tessuti e dei mitocondri sono già stati descritti (Buffa, Azzone, Carafoli e Muscatello, 1960). Per la determinazione dell'acido citrico si usava il materiale riunito di 6-8 ratti. Da ciascun animale appena sacrificato si prelevava un piccolo frammento di diaframma ed uno di muscolo grande dorsale, si pesava con una bilancia a torsione (peso di ciascun frammento, 50-150 mg) e si macinava subito con acido tricloroacetico all'8% a 1-2°C e sabbia di quarzo in mortaio di porcellana. L'acido citrico veniva determinato sull'estratto tricloroacetico bollito con acido solforico seguendo il metodo di Pucher, Sherman e Vickery (1936) con le modificazioni descritte da Buffa e Peters (1949).

Espressione dei risultati. Attività ossidativa dei tessuti: $Q_{O_2} = \mu\text{l}$ di O_2 consumati da 1 mg di tessuto (peso secco) in 60 min.; esso veniva calcolato in base al consumo di O_2 in 40 min. senza sottrarre la respirazione endogena. Attività ossidativa dei mitocondri, $Q_{O_2} = \mu\text{l}$ di O_2 consumati da 1 mg di proteine mitocondriali in 60 min. in presenza del sistema accettore di fosfato; veniva calcolato in base all'intervallo lineare di consumo di O_2 . Attività fosforilativa dei mitocondri: $P:O = \mu\text{mole}$ di fosfato inorganico scomparso dal mezzo/ μatomi di O consumati; il consumo di O_2 veniva corretto per il periodo iniziale di latenza, estrapolando a zero il tratto lineare della curva. Acido citrico tessutale: μg di acido citrico anidro per g di tessuto fresco.

RISULTATI.

1. *Effetto dell'intossicazione da fluoroacetato sulla respirazione del diaframma e del muscolo grande dorsale incubato nella soluzione II di Krebs con solo piruvato.*

Queste prove sono state eseguite incubando i lembi di tessuto muscolare nella soluzione II di Krebs contenente solo piruvato come substrato ossidabile. Poiché vi sono grandi differenze individuali, anche nei normali, si sono eseguite numerose prove e allora è emerso che la respirazione del diaframma del ratto intossicato è modestamente, ma significativamente diminuita. Il consumo di ossigeno del muscolo grande dorsale è inibito in misura molto maggiore. Suddividendo i ratti in tre gruppi in base al peso si osserva un'ulteriore differenza tra il diaframma e il muscolo grande dorsale: negli animali più pesanti l'inibizione della respirazione diminuisce nel diaframma ed aumenta nel muscolo grande dorsale. I risultati di queste prove sono riassunti nella Tabella I.

2. *Effetto dell'intossicazione da fluoroacetato sulla respirazione del diaframma e del muscolo grande dorsale incubato nella soluzione II di Krebs completa.*

La soluzione II di Krebs completa contiene come substrati il glucosio, il piruvato, l'L-glutamato ed il fumarato ed assicura elevati consumi di ossigeno (Krebs, 1950). Nella Tabella II sono esposti i risultati delle prove fatte con questa soluzione e da essi risulta chiaramente che il diaframma del ratto intossicato con fluoroacetato respira come quello del ratto normale, mentre la respirazione del muscolo grande dorsale è sensibilmente inibita. Le curve del consumo di ossigeno dimostrano che l'inibizione rimane costante nel tempo e ciò indica l'esistenza di un blocco enzimatico definito che non si modifica.

3. *Effetto dell'intossicazione da fluoroacetato sull'attività ossidativa e fosforilativa dei mitocondri isolati dal diaframma e dal muscolo grande dorsale.*

Si sono fatti vari esperimenti usando ogni volta un gruppo di animali intossicati ed uno di animali di controllo. Occorrevano 6-8 ratti per gruppo per ottenere una quantità di mitocondri sufficiente per le prove in duplicato. Si è usato come substrato il piruvato poiché, come si è detto, la sua ossidazione è fortemente inibita nei mitocondri del muscolo scheletrico; inoltre si è misurata la capacità fosforilativa dei mitocondri intossicati *in vivo* per avere un quadro più completo dell'effetto del fluoroacetato sull'attività dei mitocondri muscolari. In tutti gli esperimenti eseguiti la risposta, come appare dalla Tabella III, è stata netta: forte inibizione dell'ossidazione del piruvato, sia nei mitocondri del diaframma sia in quelli del muscolo grande dorsale, non accompagnata da modificazioni del rapporto P : O.

TABELLA I.

Respirazione del diaframma e del muscolo grande dorsale prelevati da ratti intossicati con fluoroacetato ed incubati nella soluzione II di Krebs con solo piruvato. Medie dei risultati $\pm S_{\bar{x}}$.

Le cifre tra parentesi () indicano il numero degli animali, quelle tra parentesi [] i valori estremi dei risultati.

CONTROLLI				FLUOROACETATO			
Gruppo	Ratti (g)	Diaframma	Muscolo g. d.	Ratti (g)	Diaframma		Muscolo g. d.
		Q _{O₂}			Q _{O₂}	Δ %	
I	(15) 69 ± 1,4 [60 - 80]	(15) 13,09 ± 0,51 [8,75 - 5,70]	(8) 6,00 ± 0,55 [3,03 - 7,79]	(15) 72 ± 1,6 [60 - 80]	(15) 11,76 ± 0,32 [9,60 - 13,50]	(7) 4,60 ± 0,56 [1,90 - 6,16]	— 23
II	(11) 97 ± 3,64 [82 - 120]	(11) 11,62 ± 0,68 [7,37 - 16,70]	(9) 5,48 ± 0,31 [4,17 - 6,87]	(12) 99 ± 4,01 [85 - 120]	(12) 10,30 ± 0,44 [8,20 - 14,40]	(12) 3,48 ± 0,38 [1,00 - 5,30]	— 36,5
III	(10) 143 ± 4,46 [125 - 165]	(9) 8,55 ± 0,44 [5,99 - 10,70]	(10) 4,46 ± 0,52 [2,51 - 8,50]	(14) 145 ± 3,34 [130 - 180]	(13) 8,24 ± 0,47 [7,11 - 12,00]	(14) 2,47 ± 0,26 [0,46 - 3,90]	— 44,5

Respirazione del diaframma e del muscolo grande dorsale prelevati da ratti intossicati con fluoroacetato ed incubati nella soluzione II di Krebs completa. Medie dei risultati $\pm S_{\bar{X}}$.

Le cifre tra parentesi () indicano il numero degli animali, quelle tra parentesi [] i valori estremi dei risultati.

CONTROLLI			FLUOROACETATO			
Ratti (g)	Diaframma	Muscolo g. d.	Ratti (g)	Diaframma		Muscolo g. d.
	Q_{O_2}			Q_{O_2}	$\Delta\%$	Q_{O_2}
(16)	(15)	(12)	(20)	(15)		(12)
$103 \pm 7,8$	$12,60 \pm 0,57$	$7,54 \pm 0,54$	$100 \pm 4,30$	$12,43 \pm 0,39$	~ 0	$5,73 \pm 0,35$
[72 - 190]	[6,30 - 16,20]	[4,90 - 12,40]	[75 - 160]	[10,10 - 15,30]		[3,70 - 8,05]

TABELLA III.

Attività ossidativa e capacità fosforilativa dei mitocondri isolati dal diaframma e dal muscolo grande dorsale del ratto intossicato con fluoroacetato. Substrato: piruvato. Medie dei risultati $\pm S_{\bar{X}}$.

Le cifre tra parentesi () indicano il numero delle prove, quelle tra parentesi [] i valori estremi dei risultati.

	DIAFRAMMA		$\Delta\%$	MUSCOLO GRANDE DORSALE		
	Controlli	Fluoroacetato		Controlli	Fluoroacetato	$\Delta\%$
Q_{O_2}	(8)	(9)	$-70,6$	(8)	(9)	$-74,1$
	$125 \pm 14,38$ [74,3 - 194]	$36,7 \pm 3,5$ [18,2 - 50,2]		$97,9 \pm 9,92$ [61 - 147]	$25,3 \pm 3,54$ [13,7 - 46,6]	
P:O	(8)	(9)	—	(8)	(9)	—
	$2,38 \pm 0,09$ [2,00 - 2,80]	$2,53 \pm 0,33$ [1,93 - 3,09]		$2,48 \pm 0,12$ [1,98 - 3,06]	$2,35 \pm 0,16$ [1,64 - 3,19]	

I risultati della determinazione dell'acido citrico nel diaframma e nel muscolo grande dorsale (Tabella IV) si accordano con le osservazioni fatte sui mitocondri e comprovano anch'essi l'esistenza di un blocco enzimatico del ciclo a livello degli acidi tricarbossilici.

TABELLA IV.

Effetto dell'intossicazione da fluoroacetato sul contenuto di acido citrico del diaframma e del muscolo grande dorsale del Ratto.

Delle due cifre tra parentesi la prima indica il numero delle determinazioni, la seconda quello degli animali.

Acido citrico μg per g di tessuto fresco			
Diaframma		Muscolo grande dorsale	
Controlli	Fluoroacetato	Controlli	Fluoroacetato
30,5 (4/24)	574 (6/35)	16 (3/18)	253 (4/27)

DISCUSSIONE.

I nostri risultati, per quanto concerne l'inibizione dell'ossidazione del piruvato da parte dei mitocondri muscolari e la loro capacità fosforilativa nonché l'accumulo dell'acido citrico nel tessuto, confermano ed estendono quelli già noti (Buffa, Azzone, Carafoli e Muscatello, 1960; Buffa e Peters, 1949). Circa l'accumulo di acido citrico gli alti valori da noi ottenuti si spiegano con la gravità dell'intossicazione; infatti con la dose di fluoroacetato di 20 mg/kg i ratti dopo 90 min. erano spesso agonizzanti. Per quanto riguarda il muscolo diaframma c'è da tener conto che è un muscolo in continuo movimento e quindi non sorprende che in esso l'accumulo di acido citrico sia maggiore che in altri muscoli meno attivi meccanicamente (Buffa e Peters, 1949).

L'intossicazione da fluoroacetato, dunque, colpisce il diaframma come gli altri tessuti dell'organismo animale e più di altri muscoli scheletrici. Ora, come si spiega il fatto che la respirazione del tessuto integro rimane normale, pur essendo gravemente impedita l'attività del ciclo degli acidi tricarbossilici, com'è dimostrato dall'inibizione di oltre il 70% della capacità ossidativa dei mitocondri isolati verso il piruvato e dall'accumulo di acido citrico nel tessuto?

Recentemente è stato trovato che la respirazione endogena del diaframma è probabilmente mantenuta da acidi grassi labili (Neptune, Sudduth e Foreman, 1959) e ci si deve chiedere se in questo muscolo, che funzionalmente si discosta sensibilmente dalla maggioranza degli altri muscoli scheletrici, non esista una via respiratoria alternativa oltre a quella del ciclo degli acidi tricarbossilici. Non si hanno prove per escludere l'esistenza di una via alternativa, tuttavia l'accumulo di acido citrico è un indizio che *in vivo* opera il ciclo degli acidi tricarbossilici.

Come dimostrano i risultati sui mitocondri isolati il blocco del ciclo non è completo, ora noi riteniamo molto probabile che la quantità di enzima non inibito presente nei mitocondri – circa il 30% del totale – sia sufficiente a mantenere la respirazione tissutale al livello normale, il quale, *in vitro*, è assai basso rispetto a quello dei mitocondri isolati.

Questa spiegazione sembrerebbe contraddetta dal fatto che la respirazione del muscolo grande dorsale è, invece, inibita, pur essendo notevolmente più bassa di quella del diaframma ed i mitocondri inibiti in misura uguale a quelli diaframmatici. La discrepanza è solo apparente se si considera la quantità dei mitocondri nei due muscoli; il diaframma è un muscolo rosso, assai ricco di mitocondri, il muscolo grande dorsale è chiaro e ne contiene molto meno; infatti, per ottenere la medesima quantità di azoto mitocondriale occorre una quantità all'incirca tripla di muscolo grande dorsale rispetto a quella del diaframma. Paul e Sperling (1952) hanno misurato la densità mitocondriale nei muscoli striati mediante un indice di attività funzionale ed hanno trovato, nel coniglio, una netta differenza tra il diaframma (rosso, attività = ++) ed il muscolo del dorso (bianco, attività = 0). Harman (1956), usando un metodo diretto di conteggio dei mitocondri muscolari isolati, conclude che nel ratto la densità dei mitocondri nel diaframma è doppia rispetto a quella nei muscoli gastrocnemio e tibiale. Egli ha anche trovato che nei muscoli più ricchi di mitocondri l'attività ossidativa mitocondriale media è più bassa che in quelli che contengono meno mitocondri, cioè quando i mitocondri sono di meno fanno più lavoro nell'unità di tempo. Ciò spiega le differenze da noi osservate tra il diaframma ed il muscolo grande dorsale. Nel diaframma, ricco di mitocondri, la quantità di enzima attivo rimasta disponibile è ancora sufficiente a mantenere la respirazione del tessuto al livello normale, mentre nel muscolo grande dorsale, in cui la respirazione tissutale è assicurata da un numero molto minore di mitocondri, l'enzima non bloccato dal fluorocitrato non basta a mantenere l'attività al livello richiesto per la respirazione normale del tessuto e questa diminuisce.

Pertanto, in realtà, l'intossicazione da fluoroacetato colpisce allo stesso modo sia il diaframma che il muscolo grande dorsale (e gli altri muscoli scheletrici), tuttavia, la diversa densità mitocondriale nei due muscoli determina una differente risposta a livello della respirazione tissutale.

I risultati degli esperimenti con il fluoroacetato dimostrano che nel diaframma il ciclo degli acidi tricarbossilici può essere gravemente inibito e le fibre contenere concentrazioni di acido citrico 20 ed anche 30 volte il nor-

male senza che la respirazione del tessuto integro *in vitro* venga modificata. Il diaframma del ratto viene comunemente usato per esperimenti metabolici sul tessuto muscolare striato; ora, i risultati qui presentati indicano che il diaframma è un campione del tessuto muscolare striato meno rappresentativo del muscolo grande dorsale ed inoltre impongono cautela nella interpretazione degli esperimenti basati soltanto sulla respirazione del tessuto integro *in vitro*.

BIBLIOGRAFIA.

- BUFFA P., AZZONE G. F., CARAFOLI E. e MUSCATELLO U., «Lo Sperimentale», **110**, 79 (1960).
BUFFA P. e FILIPPINI-LERA BUFFA E., «Atti Soc. Ital. Patol.», **6** (in stampa).
BUFFA P. e PETERS R. A., «J. Physiol.», **110**, 488 (1949).
CHENOWETH M. B., «J. Pharmacol.», **97**, 383 (1949).
FOSS G. L., «Brit. J. Pharmacol.», **3**, 118 (1948).
HARMAN J. W., «Int. Rev. Cytol.», **5**, 89 (1956).
KREBS H. A., «Biochim. Biophys. Acta», **4**, 249 (1950).
MARAIS J. S. C., «Onderstepoort J. Vet. Sci.», **20**, 67 (1944).
NEPTUNE E. M. Jr., SUDDUTH H. C. e FOREMAN D. R., «J. biol. Chem.», **234**, 1659 (1959).
PAUL M. H. e SPERLING E., «Proc. Soc. exp. Biol. Med.», **79**, 352 (1952).
PETERS R. A., «Proc. Roy. Soc.», **B 139**, 143 (1952).
PUCHER G. W., SHERMAN C. C. e VICKERY H. B., «J. biol. Chem.», **113**, 235 (1936).
SMELSER G. K., «Am. J. Physiol.», **142**, 396 (1944).

Biologia. — *Osservazioni sul dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici di alcuni Artropodi*^(*). Nota di GIORGIO M. BAFFONI, presentata^(**) dal Corrisp. A. STEFANELLI.

Nel nucleo intercinetico di cellule somatiche, in certi casi è stato descritto un dimorfismo sessuale: si tratta di strutture cromatiniche, presenti nel nucleo intercinetico di uno solo dei due sessi, o in diverso rapporto nei due sessi, mediante l'ausilio delle quali è possibile la diagnosi del sesso genetico dell'individuo, indipendentemente da caratteri sessuali.

Di dimorfismo sessuale del nucleo intercinetico di cellule somatiche sono noti tre casi:

a) in un Emittente eterottero con digametia di tipo *XO* (*Gerris lateralis*) Geitler (1937) [1] ha descritto la presenza di un procromosoma (centrosoma) più marcato e voluminoso degli altri che resta con questi in un rapporto costante, differente tra maschi (1 : 20) e femmine (1 : 10); poiché tale rapporto coincideva esattamente con quello tra autosomi e cromosomi sessuali, l'autore ha ritenuto che i grossi cariosomi fossero dovuti all'eteropcnosi degli eterocromosomi; in talune cellule somatiche molto voluminose, Geitler è riuscito a precisare il grado di ploidia in base al computo dei grossi procromosomi;

b) in Lepidotteri con digametia di tipo *ZO* Smith (1945) [2] e Frizzi (1948) [3] hanno osservato un cariosoma presente nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici del sesso eterogametico (femminile) ed assente in quello omogametico, che è stato ritenuto espressione dell'eteropcnosi del cromosoma sessuale femminile (Kawaguki 1933 [4]);

c) in Mammiferi con digametia di tipo *XO* o tipo *XY*, ma ove l'*Y* è molto piccolo, Barr e coll. (1949-53) [5] hanno descritto una voluminosa zolla basofila, Feulgen-positiva, talora presso al nucleolo, talaltra aderente all'interno della membrana nucleare dei nuclei intermitotici dei tessuti somatici del sesso omogametico; questo cariosoma in genere difetta nel sesso eterogametico; in base alle cognizioni citogenetiche sui Mammiferi nei quali è stato rinvenuto questo comportamento, Barr ha ritenuto che la zolla eterocromatinica dei tessuti femminili fosse dovuta alla fusione delle regioni eterocromatiche dei due cromosomi sessuali presenti nel sesso femminile; nel sesso maschile l'eteropcnosi del cromosoma sessuale darebbe luogo ad un cariosoma non più grosso degli altri che pertanto si confonderebbe con questi. Va ricordato che tale interpretazione, per quanto fondata, non è accolta

(*) Ricerca eseguita nell'Istituto di Anatomia comparata «G. B. Grassi» dell'Università di Roma.

(**) Nella seduta del 7 giugno 1960.

da tutti gli Autori (cfr.: Ohno e Kinoshita 1959 [6], James 1958 [7], ecc.); sembra però accertato che negli altri Vertebrati non vi è un dimorfismo sessuale del nucleo intercinetico di tessuti somatici, almeno così evidente come quello dei Mammiferi in cui è stato riconosciuto da Barr e da altri (Furieri 1958 [8]; Brum, Laguardia e Saez 1959 [9]).

L'interesse del rinvenimento di un dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico di tessuti somatici risiede soprattutto nelle utili applicazioni al riconoscimento del sesso genetico in casi di ermafroditismo di Mammiferi [10], alla diagnosi precoce del sesso [5, 11], alla determinazione del grado di ploidia di cellule somatiche [12] e dell'origine di alcune strutture placentali di Mammiferi [13].

Una situazione simile a quelle dei Mammiferi, è stata verificata di recente in un Crostaceo decapode (*Potamon fluviatile*) nel quale era stato accertato un tipo di digametia *XO* [14]. Questo fatto mi ha spinto ad estendere le osservazioni sul dimorfismo nucleare ad altri Artropodi con digametia di tipo *XO*, specialmente al fine di entrare in possesso di un criterio per far luce sull'origine e la natura di alcuni fenomeni di ermafroditismo comuni in questo gruppo animale. Successive indagini si propongono di esaminare il nucleo intercinetico di artropodi con digametia di tipo *XY* ed a cromosomi sessuali multipli.

In questa Nota riferisco brevemente le prime osservazioni sul dimorfismo sessuale del nucleo di tessuti intercinetici di un Aracnide e di alcuni Insetti.

Gli animali raccolti allo scopo appartengono ai seguenti ordini e specie:

ARACNIDA: ARANEAE: *Pholcus phalangioides* Fues.

INSECTA: DIPLURA: *Campodea* sp.

BLATTOIDEA: *Periplaneta americana* L., *Blatta orientalis* L.,
Blattella germanica L.

ORTHOPTERA: *Conocephalus nitidulus* Scop., *Gryllus campestris* L., *Acrida bicolor mediterranea* Dirsch,
Pamphagus marmoratus Burm., *Anacridium aegyptium* L.

HEMIPTERA: *Nezara viridula* L., *Pentatoma rufipes* L.,
Cicadella viridis L.

COLEOPTERA: *Cetonia aurata* L., *Capnodis tenebrionis* L.

Essi sono stati raccolti in natura nei pressi di Roma, di Messina (*Acrida*) e di Cagliari (*Pamphagus*), tranne qualcuno avuto da allevamenti ⁽¹⁾; poco dopo la cattura sono stati dissezionati in soluzione fisiologica per Insetti [15] e di alcuni sono stati allestiti preparati per schiacciamento in carminio-acetico, mentre di tutti sono stati fissati in liquido di Sanfelice vari organi (gonadi,

(1) *Periplaneta* e *Blattella* sono stati forniti dall'Insettario dell'Istituto Superiore di Sanità, che ringrazio vivamente.

sistema nervoso, intestino, sistema escretore, frammenti di epidermide) i quali, inclusi in celloidina-paraffina, sono stati sezionati in serie a $5\ \mu$ di spessore ed i preparati sono stati trattati in parte con il reattivo di Feulgen, secondo la standardizzazione proposta da Stowell [16], ed in parte in Ema-tossilina-ferrica e Mallory-Azan.

I nuclei dei tessuti somatici di tutti gli animali esaminati sono a procromosomi (nuclei «a cromosomi contratti» secondo Barigozzi [17]), cioè in essi si conserva l'individualità dei cromosomi; nei diversi animali esaminati, però, i procromosomi possono essere più o meno marcati (cioè le zone eterocromatiche possono ridursi) ed in alcuni tessuti i procromosomi perdono la loro individualità, venendo ad assumere l'aspetto di zolle nodali di un apparente reticolo Feulgen-positivo: ciò è particolarmente evidente nel nucleo di alcuni tessuti somatici che si conservano diploidi e che vanno incontro ad un notevole accrescimento (quali le cellule nervose e le cellule mesenteriali di alcuni Insetti) in cui il nucleo acquista una certa rassomiglianza con quello dei tessuti somatici postcinetici di alcuni Vertebrati [18-19].

Devo anche annotare che nelle cellule nervose, ma specialmente nelle cripte del mesenteron di Insetti (Blattoidei, Ortoteri, Coleotteri), si assiste a fenomeni nucleari simili a quelli riscontrati nelle cellule nervose dei Vertebrati [20], in quanto la cromatina, che negli elementi indifferenziati è distribuita omogeneamente nel succo nucleare, all'inizio del differenziamento si concentra sulla carioteca (o membrana nucleare) ed attorno al nucleolo ribonucleico.

In *Pholcus* il nucleo dei tessuti somatici che si conservano diploidi (nervoso, muscolare e ipodermale) presenta procromosomi minuti tra i quali se ne distinguono due più grossi nelle femmine ed uno nel maschio; nelle cellule poliploidi, ove i procromosomi sono molto numerosi, però, è difficile ravvisare le differenze riscontrate nel nucleo dei tessuti diploidi.

In *Periplaneta* (Tav. I, 1-6) e *Blatta* (Tav. I, 7-8) il nucleo intercinetico dei tessuti somatici delle femmine presenta un cariosoma più marcato degli altri, particolarmente evidente nei preparati per schiacciamento e nei tessuti che si conservano diploidi (gangli nervosi, muscoli, epitelio dei follicoli ovarici, intestinale ed epidermico): nei preparati in sezione solo il 45-50 % dei nuclei presentano la marcata zolla cromatinica, in quelli per schiacciamento la frequenza aumenta al 75 %; questo fatto può esser dovuto o alla maggiore colorabilità del cariosoma nei preparati per schiacciamento, oppure alla frequente asportazione di calotte nucleari nei preparati per sezione; il cariosoma presente nelle femmine non si osserva nei tessuti somatici maschili, tranne in una piccola percentuale di nuclei (inferiore al 10 %) ove però può esser dovuta alla casuale sovrapposizione di piccoli procromosomi; infatti anche in qualche nucleo diploide delle femmine si osservano due grossi cariosomi, invece di un'unica massarella cromatinica; questa interpretazione, da me avanzata nell'esame delle cellule somatiche di Crostacei [12], è stata confermata da un recente studio sull'argomento, compiuto in cellule somatiche di alcuni Mammiferi [7].

In *Blattella*, come pure in *Campodea*, non ho rinvenuto un dimorfismo sessuale tra nuclei intercinetici di cellule somatiche.

Negli Ortotteri ho rinvenuto due diverse condizioni:

a) in *Acrida* e *Anacridium*, nonostante i vistosi fenomeni di eteropicnosi positiva, verificati nella profase meiotica, e le cospicue dimensioni del cromosoma sessuale nella 1^a metafase maturativa maschile, tutti i procromosomi dei nuclei somatici diploidi (23 nel maschio e 24 nella femmina) sono di dimensioni simili; pertanto in queste specie è difficile l'accertamento del sesso genetico in base all'osservazione del nucleo di tessuti somatici; di conseguenza il grado di ploidia delle cellule somatiche può esser accertato o mediante il computo dei procromosomi, o anche mediante valutazioni cariometriche, unite ad osservazioni citospettrofotometriche⁽²⁾; solo nelle cellule nervose di medie dimensioni si può osservare un cariosoma (talora due negli individui di sesso femminile) più marcato degli altri: va ricordato in proposito che le cellule nervose restano diploidi e che durante il loro accrescimento i procromosomi divengono progressivamente più minuti, fino a scomparire del tutto, pertanto è verosimile che in questo processo si metta in evidenza l'eteropicnosi dei cromosomi sessuali; ad ogni modo le cellule nervose di questo tipo sono numericamente limitate ed il fatto che il fenomeno viene ad interessare un organo vitale, limita l'utilizzazione pratica per la diagnosi del sesso; in alcuni elementi somatici poliploidi della gonade maschile di *Acrida*, ho osservato un'ampia massa compatta eteropicnotica, simile a quella osservata da Geitler (1939) [21] in *Lygaeus saxatilis* e ritenuta dovuta all'eteropicnosi dei cromosomi sessuali, i quali restano fusi durante i fenomeni di endomitosi;

b) in *Pamphagus*, *Conocephalus* e *Gryllus*, tra i procromosomi del nucleo intercinetico dei tessuti somatici diploidi se ne distingue uno nel maschio e due nella femmina più marcati e voluminosi degli altri; nelle cellule poliploidi (corpi grassi, tubuli malpighiani, cellule settali testicolari e collettori della femmina) si distinguono fino a 12 cariosomi voluminosi nel maschio e 24 nella femmina.

Nelle femmine dell'Eterottero *Nezara* ho verificato una situazione simile a quella di *Pamphagus*, *Conocephalus* e *Gryllus*.

Nel Coleottero *Capnodis* (di cui però ho esaminato solo maschi) il nucleo intercinetico dei tessuti somatici diploidi presenta un numero variabile (da 2 a 4) di cariosomi più marcati degli altri e pertanto non ritengo che in questo animale possa mettersi in evidenza un dimorfismo sessuale.

In *Cetonia*, invece, ho osservato la presenza di un cariosoma più evidente degli altri nel nucleo dei tessuti diploidi del maschio (Tav. I, 9) e di due cariosomi in quelli della femmina (Tav. I, 10); non essendo a conoscenza della situazione cromosomica di *Cetonia* (ved.: McClung [22], Makino [23]) ho ritenuto

(2) Avendo osservato che nuclei di eguali dimensioni possono avere un diverso grado di ploidia, ritengo che le sole misure cariometriche non siano sufficienti per queste indagini, sempre che non interferiscano processi di endomitosi in atto.

opportuno accertarla; l'esame della spermatogenesi, ha messo in evidenza fenomeni di eteropicnosi positiva nella profase meiotica (Tav. I, 11), la formazione di 9 bivalenti (Tav. I, 11 e 12) e fenomeni di precessione nella 1^a anafase (Tav. I, 12 e 13), per cui se ne deduce che *Cetonia* ha una digametia di tipo XO ed 8 paia di autosomi; l'esame delle piastre in preparati istologici e per schiacciamento, eseguito tra le mitosi sul fondo delle cripte del mesenteron in maschi e femmine, ha confermato che in *Cetonia* il maschio possiede 17 cromosomi (AAX) e la femmina 18 (AAXX).

Il dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici di Artropodi, pertanto, non segue un criterio sistematico, poiché animali di specie affine e con lo stesso tipo di digametia possono al riguardo presentare un comportamento differente (ved.: ad esempio nei Blattoidei e negli Ortotteri); ricordo che già Geitler [1] in *Gerris lacustris* non è riuscito a osservare quanto aveva descritto in *G. lateralis*; anche se per la messa in evidenza del dimorfismo sessuale siano indispensabili la presenza di una notevole differenza volumetrica tra cromosomi sessuali ed autosomiali e specialmente una notevole eteropicnosi dei cromosomi sessuali, rispetto a quella degli autosomi, le osservazioni sulla spermatogenesi, che hanno constatato la esistenza di ambedue le condizioni in alcuni Insetti che non presentano un dimorfismo nucleare (*Acrida* ed *Anacridium*), fanno sospettare che oltre a questi requisiti ve ne siano altri dei quali per il momento ci sfugge la natura.

CONCLUSIONI.

Negli Artropodi il nucleo intercinetico dei tessuti somatici può presentare diverse condizioni di dimorfismo sessuale: mentre in alcuni Crostacei (*Palaemon*, *Callianassa* ed *Eupagurus*) [12] ed Insetti (*Acrida*, *Anacridium*, *Campodea*, *Blattella*, *Cicadella* e *Capnodis*) non risulta evidente alcun dimorfismo, in alcuni Insetti (*Conocephalus*, *Pamphagus*, *Gryllus*, *Nezara*) ed in un Aracnide (*Pholcus*) si manifesta un dimorfismo caratterizzato dalla presenza di un numero doppio di grossi cariosomi nella femmina come nel caso di *Gerris lateralis* illustrato da Geitler [1]; in altri casi, infine, come in un Crostaceo (*Potamon*) ed in due Insetti blattoidei (*Periplaneta* e *Blatta*), il dimorfismo nucleare diviene ancor più marcato per la presenza di grosse zolle cromatiniche nelle femmine che difettano nei maschi, come avviene nel caso descritto da Barr ed altri [5, 8, 9] nei Mammiferi. In *Cetonia*, la constatazione di un dimorfismo sessuale di tipo *Gerris* nel nucleo intercinetico delle cellule somatiche, ha suggerito l'esame della spermatogenesi, dalla quale risulta che in questo Coleottero vi è una digametia di tipo XO e 16 autosomi.

BIBLIOGRAFIA.

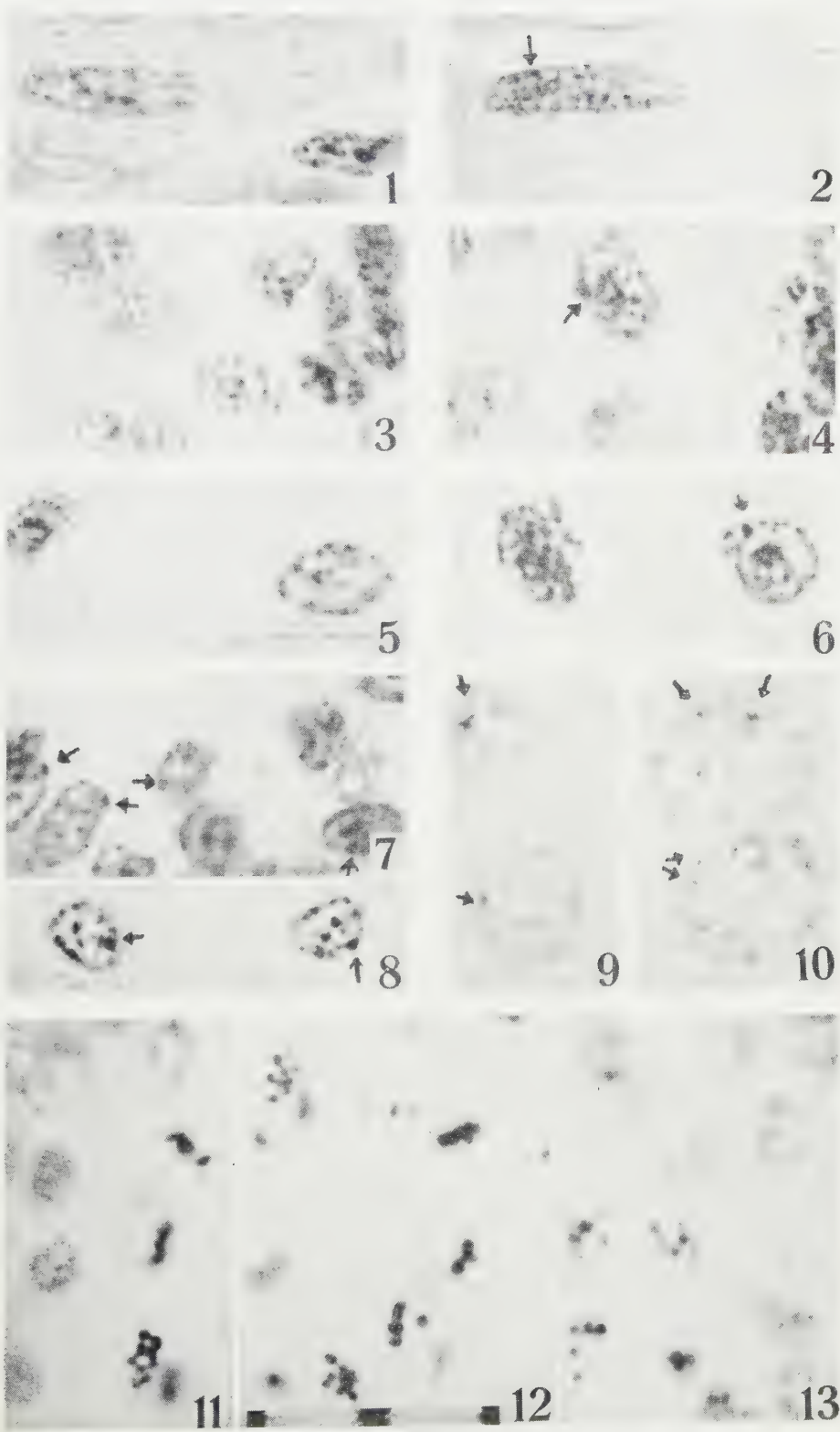
- [1] L. GEITLER, « Zeitschr. Zellforsch. mikr. Anat. », XXVI, 641 (1937).
- [2] S. G. SMITH, « Journ. of Hered. », XXXVI, 195 (1945).
- [3] G. FRIZZI, « Ric. Sci. e Ricostr. », XVIII, 119 (1948).
- [4] E. KAWAGUKI, « Cytologia » (Tokyo), IV, 339 (1933).

- [5] M. L. BARR, L. F. BERTRAM e A. LINDSAY, « Anat. Rec. », CVII, 283 (1950); M. L. BARR e E. G. BERTRAM, « Nature », CLXIII, 676 (1949); « Journ. of Anat. », LXXXV, 171 (1951); K. L. MOORE e M. L. BARR, « Journ. Comp. Neurol. », IIC, 213 (1953).
- [6] S. OHNO, W. D. KAPLAN e R. KINOSITA, « Exptl. Cell Res. », XIX, 180 (1960).
- [7] J. JAMES, « Zeitschr. Zellforsch. mikr. Anat. », LI, 597 (1959).
- [8] P. FURIERI, « Monit. Zool. Ital. », LXV, 192 (1958).
- [9] N. BRUM, A. LAGUARDIA, e F. A. SAEZ, « Tex. Rep. Biol. Med. », XVII, 73 (1959).
- [10] Cfr.: M. L. BARR, « Lancet », I, 47 (1956); L. CARLIZZA, « Rec. Progr. in Med. », XXIV, 548 (1958).
- [11] D. M. SERR, L. SACHS e M. DANON, « Biol. Geol. Bull. Res. Council Israel », V, 137 (1955); P. J. CARPENTIER, L. A. M. STOLTE e G. P. VISSCHERS, « Journ. Clin. Endocrinol. », XVI, 155 (1956).
- [12] G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXII, 533 (1957); « Mem. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), V, 229 (1949).
- [13] H. P. KLINGER, « Acta Anat. » (Basel), XXX, 371 (1957); A. SADOUSKY, D. M. SERR e G. KOHN, « Science », CXXVI, 609 (1958).
- [14] G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXII, 200 (1957).
- [15] J. W. S. PRINGLE, « Journ. Exptl. Biol. », XV, 101 (1938).
- [16] R. E. STOWELL, « Stain Technol. », XX, 45 (1945).
- [17] C. BARIGOZZI, in: *Acidi nucleici, Proteine e differenziamento normale e patologico*, 66 (Milano 1949).
- [18] G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XXI, 491 (1956); « Riv. di Neurobiol. », V, 33 (1959).
- [19] M. MARINI, « Riv. di Neurobiol. », II, 495 (1956).
- [20] G. M. BAFFONI, « Rend. Acc. Naz. Lincei » (ser. 8^a), XX, 125 (1955-56); « La Ric. Sci. », XXVI, 2593 (1956).
- [21] L. GEITLER, « Chromosoma », I, 197 (1939).
- [22] C. E. MCCLUNG, « Tabulae Biol. », XVIII, 83 (1940).
- [23] S. MAKINO, *An Atlas of the Chromosome Numbers in Animals* (Iowa 1951).

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Nuclei intercinetici di tessuto muscolare (1 e 2), dell'epitelio mesenteriale (3 e 4) e dei corpi grassi (5 e 6) di *Periplaneta americana* L. (a destra di individui di sesso femminile ed a sinistra di sesso maschile). Nuclei intercinetici dell'epitelio mesenteriale (7) e dei tubi malpighiani (8) in *Blatta orientalis* L. di sesso femminile. Nuclei intercinetici del mesenteron di maschi (9) e di femmine (10) di *Cetonia aurata* L. ed alcuni aspetti della spermatogenesi (11, 12 e 13).

(Fiss.: Sanfelice; met. di Feulgen. Ingrandimenti come nella foto 12: ogni intervallo = 10 μ).



PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Anziano Abetti, certo di interpretare gli unanimi sentimenti dei Colleghi, rivolge un affettuoso pensiero e un fervido augurio al Presidente Giordani.

Comunica quindi alla Classe la dolorosa notizia della morte dei Soci Stranieri della Categoria II (Astronomia, Geodesia, Geofisica e Applicazioni) Beno Gutenberg, deceduto il 25 gennaio c. a., e Augusto Kopff, la cui morte risale a poche settimane.

Beno Gutenberg, già Professore di Geofisica e Direttore della Stazione Sismica nell'« Institute of Technology » di Pasadena (California), fu indubbiamente fra i più attivi e fecondi studiosi del mondo nel campo della Geofisica e animatore geniale delle più moderne ricerche tanto in Europa quanto in America.

Augusto Kopff, già Professore ordinario all'Università di Berlino e di Heidelberg, nonché Direttore dell'Osservatorio astronomico di quest'ultima città, è da considerarsi il più genuino continuatore della scuola ed indirizzo di studii e ricerche che ebbe origine nell'opera di Bessel, e che trovò poi i continuatori in Encke, Förster, Küstner ed Auwers, e creò la moderna astronomia posizionale stellare, base essenziale di ogni conoscenza astronomica rigorosa. Tra le sue innumerevoli pubblicazioni, è degno di particolare menzione l'importante aggiornamento e perfezionamento del Catalogo fondamentale delle stelle, che ha avuto origine da quello di Auwers quando questi si era proposto di creare, il fondamento al Catalogo della « Astronomische Gesellschaft », logico e naturale complemento dell'opera di Argelander e di Schönfeld.

Il Socio Anziano Abetti informa inoltre i Colleghi che soltanto ora è pervenuta all'Accademia la notizia della morte, avvenuta alcuni anni or sono, del Socio Straniero della Categoria V (Scienze Biologiche e Applicazioni) P. Albert Mathews, che fu Professore di biochimica nell'Università di Cincinnati (Ohio), e rivolse la sua attività principalmente agli studi di chimica biologica, raccogliendo larga messe di importanti risultati.

Alla memoria degli insigni Scienziati, il Presidente eleva un reverente pensiero di omaggio.

Porge poi il cordiale saluto della Classe e suo personale all'illustre Collega Richard Courant, Socio Straniero della Categoria I (Matematica, Meccanica e Applicazioni), che è presente all'adunanza.

PRESENTAZIONE DI NOTE E MEMORIE

Presentano Note per la pubblicazione nei Rendiconti i Soci: Cambi, Rossi-Fanelli, Agostinelli, Giacomello, Picone, Signorini, Cotronei, Aloisi, Dore, Stefanelli, Nobile, Gb. Dal Piaz (anche a nome del Collega Bianchi).

Viene letto l'elenco delle Note pervenute alla Cancelleria.

Le seguenti Note saranno pubblicate in fascicoli successivi:

AGOSTINELLI C. - Sulle superficie d'onda in magnetofluidodinamica. Nota II.

ROSSI-FANELLI A., IPATA P. L., FASELLA P. e MARCHETTI A. - Sintesi biologica del trifosfato di tiamina: sintesi ad opera del *Mycobacterium* Milch (pres. dal Corrisp. A. ROSSI-FANELLI).

CERLETTI P. e DE RITIS G. - Ricerche sulla membrana degli eritrociti. I. - Effetto del K^+ e di altri ioni sull'isolamento delle membrane e sull'attività adenilato chinasi (pres. dal Corrisp. A. ROSSI-FANELLI).

FRANCESCHETTI B. - Nuove osservazioni sulla geologia della regione montuosa posta a nord della Stura di Demonte fra Pietraporzio e Bersezio (Alpi Marittime) (pres. dal Socio Gb. DAL PIAZ).

VOLTERRA E. - Influenza del taglio nella dinamica e nella statica delle pietre sottili. Nota II (pres. dal Socio A. SIGNORINI).

Il Socio Anziano Abetti presenta la Memoria di G. Godoli dal titolo: «Nuova riduzione delle osservazioni di protuberanze eseguite all'Osservatorio Astrofisico di Arcetri durante i cicli 17, 18, 19».

Per l'esame del suddetto lavoro viene nominata una Commissione, composta dallo stesso Socio Abetti e dai Colleghi Zagar e Righini.

TEMI DI DISCUSSIONE

Il Presidente invita la Classe a proporre i temi di discussione e di conferenze per il nuovo anno accademico.

Il Socio Cotronei ricorda che, nelle sedute del giugno 1958, i Colleghi Ghigi e Grandi proposero di tenere una discussione sulla protezione della natura e sugli equilibri biologici in relazione all'uso indiscriminato degli insetticidi.

Tale discussione però, per ragioni varie, non ha potuto aver luogo fino ad oggi, ma sarebbe altamente auspicabile, ad avviso del Socio Cotronei, che si svolgesse senz'altro nel nuovo anno, poiché si tratta di un problema di grande importanza al quale l'Accademia deve dedicare la massima attenzione.

Il Socio Cambi, nella sua qualità di membro della Commissione nominata dal Presidente Giordani con l'incarico di organizzare la discussione, riferisce sui lavori svolti dalla Commissione suddetta composta, oltre che da lui, dai Colleghi Ghigi, Grandi e dal prof. Speroni dell'Università di Firenze. Faceva inoltre parte della Commissione stessa il compianto Collega Chiarugi.

Il Socio Cambi si dichiara poi d'accordo con il Collega Cotronei circa la delicatezza e l'importanza del problema e la necessità di regolamentare l'uso degli insetticidi e fa presente di avere già interessato la Presidenza perché la Commissione sia integrata da altri membri e possa così concludere i suoi lavori.

Dopo breve discussione, alla quale partecipano i predetti Soci Cambi, Cotronei e il Collega Gortani, la Classe decide di chiamare a far parte della citata Commissione i Soci Puntoni e Tonzig.

Il Socio Gortani, dopo aver premesso che per mancanza di una legge che regoli l'intervento dei geologi in materia di lavori pubblici, si sono dovute lamentare purtroppo perdite di beni e di vite umane, crede che l'Accademia non possa disinteressarsi di questo problema e propone pertanto che ad esso sia dedicata una discussione che potrebbe avere come tema il seguente: « Il ruolo della geologia nei lavori pubblici ».

Il Socio Cambi osserva che forse l'argomento si presterebbe senz'altro per un convegno da organizzare d'intesa con gli « Amici » dell'Accademia.

Il Socio Anziano Abetti fa notare che la proposta del Collega Gortani potrà essere sottoposta domani alla seduta pubblica, appositamente indetta, con l'intervento degli « Amici » dell'Accademia per la determinazione di temi di discussione su argomenti di interesse nazionale.

Il Socio Dore sottolinea la grande importanza della questione prospettata dal Collega Gortani ed è convinto che essa, anche non avendo carattere esclusivamente scientifico, meriti di essere attentamente esaminata dall'Accademia.

Il Socio Penta, quale membro del Consiglio Superiore dei LL. PP., desidera mettere in evidenza che, in alcuni settori dei lavori pubblici, come per esempio in quello delle dighe, è già previsto l'intervento dei geologi, tanto che la loro opera è stata utilizzata in più occasioni. Ricorda inoltre che anche la Cassa del Mezzogiorno, per gran parte dei suoi lavori, richiede uno studio preliminare a carattere geologico. Si associa comunque ai Collegli nell'auspicare che tutta la materia sia regolata da una legge.

La Classe si pronuncia favorevolmente sull'opportunità di nominare una Commissione composta di tutti i Soci Nazionali della Sezione Geologia e Paleontologia ed eventualmente da altri esperti, con il compito di studiare la questione. Ma, in considerazione del fatto che l'argomento riveste interesse nazionale, demanda le decisioni sia per la definitiva formulazione del tema, sia per la composizione della Commissione, alle Classi riunite e agli « Amici » dell'Accademia nella seduta pubblica di domani.

Il Socio Anziano Abetti comunica che, nel febbraio del 1961, si avrà l'eclisse totale di sole e crede che una relazione su tale eclisse, corredata da proiezioni, potrebbe formare oggetto di alcune conferenze da tenere in Accademia.

La proposta è approvata.

COMUNICAZIONE VARIE

Il Presidente informa la Classe che l'Accademia di Medicina di Torino ha aperto il concorso per l'assegnazione del 3° Premio Internazionale Saint Vincent per le Scienze Mediche di Lire 10 milioni, istituito dalla Regione Valle d'Aosta e dalla Società Incremento Turistico Alberghiero Valdostano

di Saint Vincent, per favorire lo sviluppo delle ricerche scientifiche nel campo delle discipline mediche e premiare quegli studiosi che abbiano recato un reale contributo al progresso delle scienze mediche, documentato con pubblicazioni a stampa in periodici italiani o stranieri di data non anteriore al 1955. L'Accademia dei Lincei è stata invitata, insieme ad altri enti e persone fisiche, a far pervenire le sue proposte alla Presidenza dell'Accademia di Medicina entro il 31 ottobre 1960.

Si è provveduto ad inviare copia del bando di concorso a tutti i Soci delle Sezioni di Fisiologia e di Patologia, con preghiera di segnalare eventuali candidature, da sottoporre alla Classe.

Fino alla data odierna sono pervenute designazioni da parte dei Soci Pupilli, Moruzzi e Spadolini.

Il Socio Anziano Abetti dà lettura delle designazioni stesse e la Classe ne prende atto, demandando al Consiglio di Presidenza le decisioni definitive in merito alle suddette segnalazioni e a quelle che perverranno eventualmente in seguito, per la comunicazione, nei termini previsti, all'Ente promotore.

Il Presidente rende noto che l'Associazione « Atoms for Peace Award », dopo aver dato informazioni sull'attività svolta, ha invitato l'Accademia a designare nomi di studiosi che essa giudichi degni dei premi istituiti dalla predetta Associazione, che fu fondata in memoria di Henry ed Edsel Ford. Di tali premi, quello del 1957 fu assegnato a Niels Bohr e quello del 1959 a George de Hevesy, entrambi Soci Stranieri dei Lincei.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Accademico presenta le pubblicazioni inviate in omaggio.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 7 giugno 1960

- BĂRBAT Iuliu și PÁLFY Francisc. — *Stadiul de iarovizare și stadiul de lumină la plante*. București, Editura Academiei Republicii Populare Romîne, 1959. Pp. 127, in-8°, con figg.
- BIOCCA Ettore. — *I parassiti intestinali: gli elminti*. Roma, Istituto di Medicina Sociale, 1960. Pp. 77, in-8°, con figg. (Manuali di Divulgazione e Guide Pratiche, 4).
- JACOB Caius — *Introduction mathématique à la mécanique des fluides*. Préface de M. Henri Villat. Bucarest-Paris, Éditions de l'Académie de la République Populaire Roumaine - Gauthier-Villars, 1959. Pp. 1286, in-8°, con figg.
- NICOLESKO Jean. — *Travaux Scientifiques*. Bucarest-Paris, Éditions de l'Académie de la République Populaire Roumaine - Masson et C.ie Éditeurs, 1959. Pp. 616, in-4°, con tavv.
- PÁLFY Francisc. — Vedi: BĂRBAT Iuliu și PÁLFY Francisc.
- PICONE MAURO. — *Commemorazione di Guido Ascoli pronunciata all'Accademia Nazionale dei Lincei nella seduta della Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali del 17 maggio 1958*. Pp. 12, in-8° (Pubblicazioni, n. 527).
- PROFILI Ulderico. — *Considerazioni sul Cancro. I veleni alcaloidici componenti gli antigeni. Il fenomeno della immunità*. Civita Castellana, 1960. Pp. 5, in-8°.
- ROSSINI Angelo. — *Tutte le circonferenze passano per i punti ciclici?* Pp. 4 (Dattiloscritto).
- ROUX-SPITZ Michel. — *Réalisations*. Vol. III: 1943-1957. Préface de Julien Cain. Paris, Éditions Vincent Fréal et C.ie, 1959. Pp. 61, in-4°, con tavv.
- VAGLIASINDI Carmelo. — *La funzione delle ere glaciali nei cicli tettonici*. Nota Introduttiva. Randazzo, Arti Grafiche C. Palermo e Figli, 1960. Pp. 15, in-4°.
- Vse s j u z n a j a* (II) *Topologičeskaja Konferencija. 5-10 oktjabrja 1959 g. Tezisi dokladov*. Tbilisi, Izdatel'stvo AN GSSR, 1959. Pp. 53, in-8°.

A. SIGNORINI e G. COTRONEI.

INDICI DEL VOLUME

INDICE PER AUTORI

A

- ADINOLFI M., BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A. G. e SINISCALCO M., Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. — I. Il problema ed i metodi. Fluttuazioni stagionali dei livelli di glucoso-6-fosfato-deidrogenasi in Sardegna. Interazione con la talassemia al livello fisiologico, 716.
- ADINOLFI M., MARONE A., OLIVELLI F., POLOSA P. e SINISCALCO M., Dati sulla genetica dei gruppi gamma-globulinici nell'Uomo. Nota II, 390.
- ADINOLFI M., vedi CHIEFFI G.
- AGNOLI G. C. e COTTI E., Le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio, 483.
- — Forma e parametri degli elettrogrammi registrati dalla parete ventricolare del cuore di Coniglio, 700.
- AGOSTINELLI C., Sull'equilibrio adiabatico magnetico-dinamico di una massa fluida gassosa gravitante, in rotazione non uniforme, 278.
- Sulle superficie d'onda in magnetofluidodinamica. Nota I, 746.
- AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., Elettromiografia del diaframma nell'uomo in relazione al flusso aereo ed al volume polmonare, 230.
- — — Elettromiografia del diaframma durante sforzi inspiratori, espiratori ed espulsivi, 396.
- — — Elettromiografia del diaframma e pressione transdiaphragmatica durante la tosse, lo sterno ed il riso, 493.
- AJELLO T., PIOZZI F., QUILICO A. e SPRIO V., Attrattilina e attrattiligenina, 545.
- ALEMAGNA A., vedi BACCHETTI T.
- ALIETTI A., Ulteriori osservazioni sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro (Appennino Emiliano), 883.

- ALLEGRA G., Struttura cristallina dei 2-4-6 ottatrien-1 : 4,5 : 8 diolidi; isomeri *cis* e *trans*, 197.
- AMERIO L., Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota I, 147.
- Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota II, 322.
- Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota III, 461.
- Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spazio hilbertiano, 600.
- ANDREATTA A., Piani grafici algebrici reali, desarguesiani o meno, 350.
- APARO E., Su un procedimento di approssimazione secondo Cebyscev, 311.
- AVANTAGGIATI A., Su un problema al contorno per un sistema ellittico di equazioni lineari alle derivate parziali del prim'ordine in tre variabili, 332.

B

- BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., Un nuovo tipo di eterociclo, 646.
- — Decarbossilazione di 1-2-4-osodiazoloni-5. Sintesi di benzimidazoli. Nota II, 824.
- BACCI G. e BORTESI O., Conferma della variabilità dei genotipi sessuali nel *Polichete* ermafrodita *Ophryotrocha puerilis siberti*, 92.
- BAFFONI G. M., Variazioni dell'attività mitotica e modificazioni cellulari nel prosencefalo e nel mesencefalo di larve di Anfibi anuri trattate con ormone tiroideo, 102.
- Ulteriori osservazioni sulla morfogenesi del cervelletto. Confronto tra due Uccelli

- a prole atta con diversa velocità di sviluppo, 513.
- BAFFONI G. M., Osservazioni sul dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici di alcuni Artropodi, 937.
- e CASTIGLIONE M. L., Osservazioni sulla istogenesi dell'apparato digerente in Uccelli a prole inetta ed a prole precoce, 411.
- BAGGIO P., ELTER G. e MALARÓDA R., Il traforo del Monte Bianco; prime osservazioni geologiche sul tratto dall'imbocco italiano alla progressiva 1300, 470.
- BALLARIO M. C., Sulla variazione dell'area apparente dei brillamenti cromosferici in funzione della loro posizione sulla superficie solare, 364.
- BASSI I. W., vedi NATTA G.
- BATTAGLIA B. e LAZZARETTO I., Prime osservazioni sulla genetica e l'ecologia di popolazioni sperimentali del copepode *Tisbe reticulata*, 502.
- BERNINI L., vedi ADINOLFI M.
- vedi SINISCALCO M.
- BERTOLINI B. e IERADI L. A., Rigenerazione dell'arto nel Tritone, dopo resezione del midollo spinale, 403.
- BIANCHETTI G., vedi TRAVE R.
- BONAMICO M., COPPOLA F. e GIACOMELLO G., Ricerche strutturali sull' α -fenil- α -etil- α' -jodoglutariminide, 764.
- BORGHI I., vedi NATTA G.
- BORTESI O., vedi BACCI G.
- BRESSAN G., vedi NATTA G.
- BROOKHART J. M., vedi FADIGA E.
- BRUFANI M., DURANTI D., GIACOMELLO G. e ZAMBONELLI L., Struttura cristallina del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico, 758.
- BUFFA P., CARAFOLI E. e MUSCATELLO U., Differenze metaboliche tra diaframma e muscolo grande dorsale del Ratto rivelate dall'intossicazione da fluoroacetato, 929.
- C**
- CACACE F., CIRANNI E. e CIRANNI G., Distribuzione degli atomi radioattivi in molecole organiche marcate per scambio con tritio gassoso. Nota III, 865.
- CALIFANO L., Commemorazione del Socio Francesco Pentimalli, 254.
- CALLEGARI E. e MONESE A., La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso. - Nota III. Le rocce femiche, 883.
- CAMBI L. e DUBINI PAGLIA E., Alogenuri idrazinici di Rh^{III} . - I^a Parte. Cloruri diamagnetici, 770.
- CAPANNA E., Alcune osservazioni sulla morfogenesi cerebellare nel Ratto, 727.
- CAPORICCIO G., vedi NATTA G.
- CAPPELLETTI C., Ricerche sulla germinazione scalare dei semi di *Xanthium italicum* Moretti, 572.
- CARAFOLI E., vedi BUFFA P.
- CARCASSI U., vedi ADINOLFI M.
- CARFAGNA M., SOLIMA A., CIOFFI E. e VIRZO A., Osservazioni sul comportamento di alcuni dominanti letali in popolazioni artificiali di *Drosophila melanogaster*. - II. Variazioni dell'eterosi a seconda della costituzione genetica, 707.
- CASTIGLIONE M. L., vedi BAFFONI G. M.
- CATALDI E., vedi ROSSI A.
- CATTANEO L., Sulla realizzazione di metodi allo iodato di potassio per la colorazione delle cellule ad adrenalina e delle cellule anor-adrenalina della midollare del surrene, 509.
- CECERE F., Studio delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di *Musca domestica* L., 899.
- CECERE M., vedi PIOZZI F.
- CERMELLI R., vedi GUALTIEROTTI T.
- CHIEFFI G., SINISCALCO M. e ADINOLFI M., Modificazioni del comportamento elettroforetico dell'emoglobina durante la metamorfosi di *Rana esculenta*, 233.
- CHINI P., vedi NATTA G.
- CHISINI O., Dimostrazione della rappresentabilità di una falda di superficie mediante serie procedenti per le potenze fratte di due variabili, 439.
- Commemorazione del Corrispondente Luigi Brusotti, 731.
- CIOFFI E., vedi CARFAGNA M.
- CIRANNI E., vedi CACACE F.
- CIRANNI G., vedi CACACE F.
- COGNETTI G. e DELAVAUULT R., Gonocorismo stabile, gonocorismo labile ed ermafroditismo in Asteroidi dell'Atlantico e del Mediterraneo, 82.
- COLOMBO G., Sui satelliti del sistema Terra-luna, 169.
- COLOSI G., Il valore filogenetico della selezione naturale, 587.
- COPPOLA F., vedi BONAMICO M.

CORRADINI P., Gruppi di ripetizione a catena dei polimeri lineari cristallini, 632.
— vedi NATTA G.

CORRENTI V., Il nuovo modello del «Malachistometro», 696.

COSSU A., Movimenti speciali in una varietà a connessione tensoriale dotata di trasporto assoluto, 156.

— Sulle ovali in un piano proiettivo sopra un corpo finito, 342.

COSTA G. e DE ALTI G., Spettro infrarosso dell'argento metile deuterato, 627.

— — Decomposizione termica del rame metile in alcool metilico, 845.

COSTA S., Applicazione del modello statistico a processi fotonucleari multipli, 179.

COTTI E., vedi AGNOLI G. C.

CRISTOFORI F., vedi GEROLA F. M.

D

DASSÙ G., vedi GEROLA F. M.

DE ALTI G., vedi COSTA G.

DECANDIA M., vedi GUALTIEROTTI T.

DELAVALT R., vedi COGNETTI G.

DEL PORTILLO CARRASCO H., vedi AGOSTONI E.

DESIO A., Sull'estensione dei plutoni granitici nel Karakorum e nell'Hindu Kush (Asia Centrale), 783.

— e FANTINI N., Sulla presenza del Giurassico fossilifero in Valle Shaksgam (Karakorum-Himalaya), 301.

DE SOCIO M., Ancora sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico, 622.

DUBINI PAGLIA E., vedi CAMBI L.

DURANTI D., vedi BRUFANI M.

E

ELTER G., vedi BIAGGIO P.

F

FADIGA E. e BROOKHART J. M., Risposte ottenute da motoneuroni spinali di Rana per la stimolazione iterativa di porzioni diverse della membrana cellulare, 95.

FAGGIANI D., Possibilità di considerare un simbolo fondamentale in più nell'analisi dimensionale, 787.

FAGONE A., Ulteriori ricerche sperimentali sulla formazione della bocca in *Disco-glossus pictus*, 249.

FANTINI N., vedi DESIO A.

FARINA M., vedi NATTA G.

FASELLA P., vedi ROSSI-FANELLI A.

FAVINI G. e SIMONETTA M., Spettri elettronici delle azine: transizioni $n - \pi'$, 57.

FERRONI E. e FICALBI A., Film monomolecolari di tributilfosfato su soluzioni di nitrati, 207.

— e GABRIELLI G., Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni, 371.

FICALBI A., vedi FERRONI E.

FIORETTI A., vedi TREZZI F.

FISCHIAROLO G., La formazione di cellule germinali negli Anfibi anuri dopo distruzione di blastomeri vegetativi della blastula, 519.

FRANCESCHINI M., Caratteri citologici e proprietà biologiche delle cellule dell'epitelio pigmentato dell'iride e della retina in coltura, 108.

FURLANI C., Su una possibile approssimazione elettrostatica alla struttura del ferrocene e dei suoi analoghi, 836.

G

GABRIELLI G., vedi FERRONI E.

GANIS P., vedi NATTA G.

GAUDIANO G., vedi RICCA A.

GEROLA F. M. e DASSÙ G., Osservazioni sulle infrastrutture dei cloroplasti di *Selaginella helvetica*, 76.

— DASSÙ G. e CRISTOFORI F., Ricerche sulla infrastruttura e sull'evoluzione dei cromocloroplasti di *Selaginella helvetica*, 73.

GHERARDELLI F., Un teorema di Lefschetz sulle intersezioni complete, 610.

GIACOMELLO G., vedi BONAMICO M.

— vedi BRUFANI M.

GIACOMETTI G., vedi PECILE C.

GRAFFI D., Commemorazione del Socio Luigi Lombardi, 119.

GRANDI M., Particolare costituzione degli organi genitali esterni nei maschi dei Betidi (Insecta-Ephemeroidea), 86.

GRAZIADEI P., Contributo alla conoscenza della innervazione del canale alimentare di *Sepia officinalis*, 79.

— Primi dati sulla innervazione delle ghiandole salivari anteriori in *Sepia officinalis*, 507.

GRAZIADEI P., Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di *Sepia officinalis*, 686.

GRÜNANGER P. e LANDONE A., Sui β -clorovinilalchilcarbinoli, 664.

— QUILICO A. e PAVAN M., Sul secreto odoroso del Formicide *Myrmicaria natalensis* Fred, 295.

GUALTIEROTTI T., DECANDIA M. e CERMELLI R., Modificazioni dell'eccitabilità degli efferenti in un nervo misto provocate dalla sezione delle radici sensitive e motorie, 921.

I

IERADI L. A., vedi BERTOLINI B.

K

KOSA A., Conditions nécessaires se rapportant aux problèmes discontinus d'ordre supérieur dans le calcul des variations, 328.

KRZYŻAŃSKI M., Sur l'allure asymptotique des solutions des problèmes de Fourier relatifs à une équation linéaire parabolique, 37.

L

LANDONE A., vedi GRÜNANGER P.

LARDICCI L., vedi PINO P.

LATTE B., vedi ADINOLFI M.

— vedi SINISCALCO M.

LA VECCHIA A., vedi PIONTELLI R.

— vedi POL' G.

LAZZARETTO I., vedi BATTAGLIA B.

LIOTTI F. S., Ulteriore contributo allo studio del comportamento di meristemi radicali in esperienze di centrifugazione, 399.

LORENZI G. P., vedi PINO P.

M

MALARODA R., vedi BAGGIO P.

MALQUORI G., Commemorazione del Socio Carlo Mazzetti, 417.

MARCHI S., vedi MARGARIA R.

MARCUZZI G., Osservazioni sui grassi degli Insetti, 497.

MARGARIA R., MARCHI S. e ROSSI L., La curva di dissociazione del sangue per l'O₂. Determinazione delle costanti di dissociazione del gruppo acidico O₂ sensibile dell'emoglobina e l'effetto Bohr, 304.

MARGARIA R., MARCHI S. e ROSSI L., La curva di dissociazione del sangue per l'O₂. Determinazione delle costanti di equilibrio delle reazioni di combinazione dell'Hb con l'O₂, 581.

MARINI M., Corrente supersonica linearizzata in un getto o in un tubo quasi cilindrico, 802.

MARONE A., vedi ADINOLFI M.

MARRÈ E., vedi TUA C.

MAZZANTI G., vedi NATTA G.

MIHĂILESCU T., Formes différentielles quadratiques et courbures en géométrie projective, 165.

MINGANTI A., Lo sviluppo di andromerogoni ibridi *Ascidella aspersa* (♀) *Phallusia mamillata* ♂, III.

MONESE A., vedi CALLEGARI E.

MORERO D., vedi NATTA G.

MOTULSKY A. G., vedi ADINOLFI M.

— vedi SINISCALCO M.

MUSCATELLO U., vedi BUFFA P.

MUTTI E., Brevi considerazioni sulla tettonica del Macigno di Bobbio (Appennino Piacentino), 69.

N

NATTA G., CORRADINI P., BASSI I. W., Struttura cristallina della poliacetaldeide isotattica, 284.

— FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. e GANIS P., Polimerizzazione stereospecifica di transalchenil eteri 442.

— MAZZANTI G., CORRADINI P., CHINI P. e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica, 8.

— — — VALVASSORI A., e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica, 18.

— PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M. e ZAMBELLI A., Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica, 539.

— PORRI L., CORRADINI P., MORERO D. e BORCHI I., Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico, 452.

— SIANESI D., MORERO D., BASSI I. W. e CAPORICCIO G., Polimeri isotattici del vinilciclopropano, 551.

NOBILE V., Sul calcolo delle orbite planetarie. Nuova impostazione del problema e

- determinazione diretta della soluzione unica che questo ammette. Nota I, 751.
- NORINELLA A., Sulla determinazione del coefficiente di torsione della bilancia di Eötvös. Nuovo procedimento, 807.
- NØRLUND N. E., Sur la convergence de certaines séries de facultés, 532.
- NOTARNICOLA L., Correlazioni tra sistema nervoso ed arti in *Bufo vulgaris*. Esperienze di asportazione e di successivo trapianto ortotopico di un arto, 115.

O

- OLIVELLI F., vedi ADINOLFI M.
- OLIVO F., vedi ROSSI-FANELLI A.
- ORTALI V., vedi PENSO G.

P

- PACHOLCZYK A. G., Sulla instabilità magnetico gravitazionale di un mezzo compressibile non uniforme con rotazione anche non uniforme, 357.
- PADULA E., vedi PAGLIA DUBINI E.
- PAGLIA DUBINI E. e PADULA E., Elettrodi ad HCN su metalli nobili, 63.
- PANELLA G., Una nuova classe di quasiparticelle, 44.
- PANICHI U., Armonicità orbitali e di coordinazione, 564.
- PANNARIA F., Principio di scambio nel cronotopo, 618.
- PARENTI U., Citotassonomia del genere *Ophryotrocha* (Annelida, Polichaeta), 386.
- PASQUON I., vedi NATTA G.
- PAVAN M., vedi GRÜNANGER P.
- PECILE C., GIACOMETTI G. e TURCO A., Comportamento vibrazionale del gruppo SCN in alcuni composti inorganici semplici e complessi, 189.
- PEGORARO M., vedi NATTA G.
- PELLEGRINO F., Sulle funzioni analitiche numerico-integrali, 32.
- Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali, 144.
- Sul coniugato mod m di un numero intero, 318.
- PENSO G. e ORTALI V., Azione inapparente degli antibiotici su alcuni germi così detti resistenti, rivelabile con i fagi, e sinergismo antibiotico-fago, 236.
- c. RAVAIOLI L., Tripsinizzazione e specificità di specie, 409.
- PERALDO BICELLI L., vedi PIONTELLI R.
- PERALDO M., vedi NATTA G.
- PICCARDI G., Test chimico D ed attività solare, 615.
- PICONE M., Su un criterio sufficiente in un classico problema di calcolo delle variazioni, 131.
- Ancora sullo spettro in un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari, 743.
- PIMPINELLI G., Attività catalasica prima e dopo la fecondazione in uova di *Paracentrotus lividus*, 238.
- PINNA G. e SOLINAS F., Azione dell'insulina sull'iperglicemia da lesione spinale nel coniglio, 917.
- vedi SOLINAS F.
- PINO P., LARDICCI L. e LORENZI G. P., Comportamento crioscopico dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in soluzione alluminio-triisobutile, 375.
- PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A., Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cadmio, 139.
- — — Sovrantensione di idrogeno su monocristalli di bismuto, 777.
- PIOZZI F. e CECERE M., Ossidazione di indoli 2-sostituiti con tetrossido d'osmio, 639.
- PIOZZI F., vedi AJELLO T.
- POLI G., RIVOLTA B. e LA VECCHIA A., Comportamento elettrodico di monocristalli di bismuto, 219.
- POLOSA P., vedi ADINOLFI M.
- POMESANO CHERCHI A., Sui porfiroidi nel Gotlandiano del Gerrei (Sardegna), 670.
- POMPEIANO O., Localizzazione delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato, 99.
- Organizzazione somatotopica delle risposte estensorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato, 490.
- Risposte posturali localizzate alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters, 705.
- PORRI L., vedi NATTA G.
- PROTO DECIMA F., Nuova specie di *Bolivina* nel Tortoniano del Veneto, 889.

Q

- QUILICO A., vedi AJELLO T.
- vedi GRÜNANGER P.

R

- RAVAIOLI L., vedi PENSO G.
 RICCA A. e GAUDIANO G., Poliisossazoli, 211.
 RIVA F., ROSSI-FANELLI A.
 RIVOLTA B., vedi POLI G.
 ROSATI F., Sui momenti, rispetto alle funzioni peso e^{-x} ed e^{-x^2} , di una funzione limitata, 604.
 ROSSI A. e CATALDI E., Sulla determinazione e morfogenesi dell'abbozzo cardiaco della *Rana esculenta*, 241.
 ROSSI D., Sintesi tettonica del gruppo montuoso della Costabella-Valfreda-Ombretta (Dolomiti occidentali), 382.
 ROSSI-FANELLI A., OLIVO F., FASELLA P. e RIVA F., Determinazione della Trifosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato, 559.
 ROSSI L., vedi MARGARÌA R.

S

- SABAN G., Sopra una caratterizzazione della sfera, 345.
 SABBADIN A., Sviluppo e differenziamento delle gonadi in girini di *Rana dalmatina* ipofisectomizzati, 691.
 SANT'AMBROGIO G., vedi AGOSTONI E.
 SANTORO P., Sulla stabilità uniforme e asintotica uniforme in prima approssimazione, 336.
 SAVELLI R., Manifestazioni di pedogenesi ed effetti di denutrizione in *Cucurbita Pepo*, 27.
 SEGRE B., Sul numero delle soluzioni di un qualsiasi sistema di equazioni algebriche sopra un campo finito, 271.
 SEMENZA E., Nuovi studi tettonici nella Valle del Vaiont e zone limitrofe, 223.
 SERGI S., Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neanderthaliano Circeo I. - Nota preliminare, 594.
 SEVERI F., Sopra una relazione fondamentale fra taluni importanti caratteri di una varietà algebrica, 527.
 SIANESI D., vedi NATTA G.
 SIGNORINI CHIMENTI R., Come si stabilisce l'accrescimento definito negli apici delle pine maschili in *Pinus pinea* L., 477.
 SIMONETTA M., vedi FAVINI G.
 SINISCALCO M., MOTULSKY A. G., LATTE B. e BERNINI L., Indagini genetiche sulla

predisposizione al favismo. - II. Dati familiari. Associazione genica con il daltonismo, 903.

SINISCALCO M., vedi ADINOLFI M.

— vedi CHIEFFI G.

SOLIMA A., vedi CARFAGNA M.

SOLINAS F. e PINNA G., Tolleranza all'insulina nei conigli con lesioni spinali, 926.

— vedi PINNA G.

SPRIO V., vedi AJELLO T.

T

TACOLI LUCCHI M. L., Alcuni aspetti della fauna triassica a Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali. Nota preliminare, 674.

TERRACINI A., Sull'elemento lineare proiettivo di una congruenza di rette nello spazio a cinque dimensioni, 3.

THEODORESCU R., Nouvelle interprétation de certains modèles stochastiques pour apprendre, 153.

TORELLI M., Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 13-14 maggio 1957, 50.

TRAVE R. e BIANCHETTI G., Sintesi dell'1-Aminobenzotriazolo, 652.

— — Sintesi di cicloalchen-1-il-etilamine, 814.

TREVISAN G., Un teorema di stabilità per le equazioni differenziali lineari del secondo ordine, 467.

TREZZI F., VACCARI E. e FIORETTI A., Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. - IV. Dimostrazione dell'esistenza, nella radice, di auxine e di sostanze che, combinandosi con le auxine, ne inibiscono l'azione, 677.

TUA C. e MARRÈ E., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XXV. Azione dell'acido deidroascorbico su crescita e respirazione, 910.

TURCO A., vedi PECILE C.

V

VACCARI E., vedi TREZZI F.

VACIAGO A., Sulla struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina, 851.

VALVASSORI A., vedi NATTA G.

VATOVA A., Sulla produttività dell'Alta laguna veneta, 246.

VIRZO A., vedi CARFAGNA M.

VOLTERRA E., Influenza del taglio nella dinamica e nella statica delle piastre sottili. Nota I, 794.

Z

ZAMBELLI A., vedi NATTA G.

ZAMBONELLI L., vedi BRUFANI M.

ZAPPI L., Il Cretaceo subbrianzoneese dell'alta Val Grande (Alpi Marittime), 876.

ZIN G., Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota I, 183.

— Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota II, 368.

ZOLI A. M., Sul teorema di unicità per le equazioni della propagazione del calore per convenzione naturale, 173.

INDICE PER MATERIE

A

- Aerodinamica.** — Corrente supersonica linearizzata in un getto o in un tubo quasi cilindrico, MARINI M., 802.
- Analisi matematica.** — Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota I, AMERIO L., 147.
- Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota II, AMERIO L., 322.
- Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota III, AMERIO L., 461.
- Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spazio hilbertiano, AMERIO L., 600.
- Su un problema al contorno per un sistema ellittico di equazioni lineari alle derivate parziali del prim'ordine in tre variabili, AVANTAGGIATI A., 332.
- Conditions nécessaires se rapportant aux problèmes discontinus d'ordre supérieur dans le calcul des variations, KÓSA A., 328.
- Sur l'allure asymptotique des solutions des problèmes de Fourier relatifs à une équation linéaire parabolique, KRZYŻAŃSKI M., 37.
- Sur la convergence de certaines séries de facultés, NØRLUND N. E., 532.
- Su un criterio sufficiente in un classico problema di calcolo delle variazioni, PICONE M., 131.
- Ancora sullo spettro in un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari, PICONE M., 111.
- Sui momenti, rispetto alle funzioni peso e^{-x} ed e^{-x^2} , di una funzione limitata, ROSATI F., 604.
- Un teorema di stabilità per le equazioni differenziali lineari del secondo ordine, TREVISAN G., 467.

Antropologia. — Il nuovo modello del «Malachistometro», CORRENTI V., 696.

— Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neandertaliano Circeo I. — Nota preliminare, SERGI S., 594.

Astrofisica. — Test chimico D ed attività solare, PICCARDI G., 615.

Astronomia. — Sulla variazione dell'area apparente dei brillamenti cromosferici in funzione della loro posizione sulla superficie solare, BALLARIO M. C., 364.

— Sui satelliti del sistema Terra-luna, COLOMBO G., 169.

— Sul calcolo delle orbite planetarie. Nuova impostazione del problema e determinazione diretta della soluzione unica che questo ammette. Nota I, NOBILE V., 751.

— Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 13-14 maggio 1957, TORELLI M., 50.

B

Biochimica. — Differenze metaboliche tra diaframma e muscolo grande dorsale del Ratto rivelate dall'intossicazione da fluoroacetato, BUFFA P., CARAFOLI E. e MUSCATELLO U., 929.

Biologia. — Variazioni dell'attività mitotica e modificazioni cellulari nel prosencefalo e nel mesencefalo di larve di Anfibi anuri trattate con ormone tiroideo, BAFFONI G. M., 102.

— Ulteriori osservazioni sulla morfogenesi del cervelletto. Confronto tra due Uccelli a prole atta con diversa velocità di sviluppo, BAFFONI G. M., 513.

— Osservazioni sul dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici di alcuni Artropodi, BAFFONI G. M., 937.

— Osservazioni sulla istogenesi dell'apparato digerente in Uccelli a prole inetta ed a prole precoce, BAFFONI G. M. e CASTIGLIONE M. L., 411.

Biologia. — Rigenerazione dell'arto nel Tritone, dopo resezione del midollo spinale, BERTOLINI B. e IERADI L. A., 403.

— Alcune osservazioni sulla morfogenesi cerebellare nel Ratto, CAPANNA E., 727.

— Modificazioni del comportamento elettroforetico dell'emoglobina durante la metamorfosi di *Rana esculenta*, CHIEFFI G., SINISCALCO M. e ADINOLFI M., 233.

— Il valore filogenetico della selezione naturale, COLOSI G., 587.

— La formazione di cellule germinali negli Anfibi anuri dopo distruzione di blastomeri vegetativi della blastula, FISCHIA-ROLO G., 519.

— Caratteri citologici e proprietà biologiche delle cellule dell'epitelio pigmentato dell'iride e della retina in coltura, FRANCESCHINI M., 108.

— Ulteriore contributo allo studio del comportamento di meristemi radicali in esperienze di centrifugazione, LIOTTI F. S., 399.

— Lo sviluppo di andromerogoni ibridi *Ascidella aspersa* (♀ *Phallusia mamillata* ♂, MINGANTI A., 111.

— Correlazioni tra sistema nervoso ed arti in *Bufo vulgaris*. Esperienze di asportazione e di successivo trapianto ortotopico di un arto, NOTARNICOLA L., 115.

— Azione inapparente degli antibiotici su alcuni germi così detti resistenti, rivelabile con i fagi, e sinergismo antibiotico-fago, PENSO G. e ORTALI V., 236.

— Tripsinizzazione e specificità di specie, PENSO G. e RAVAIOLI L., 409.

— Attività catalasica prima e dopo la fecondazione in uova di *Paracentrotus lividus*, PIMPINELLI G., 238.

— Sulla determinazione e morfogenesi dell'abbozzo cardiaco della *Rana esculenta*, ROSSI A. e CATALDI E., 241.

Biologia marina. — Sulla produttività dell'Alta laguna veneta, VATOVA A., 246.

Botanica. — Manifestazioni di pedogenesi ed effetti di denutrizione in *Cucurbita Pepo*, SAVELLI R., 27.

— Come si stabilisce l'accrescimento definito negli apici delle pine maschili in *Pinus pinea* L., SIGNORINI CHIMENTI R., 477.

C

Calcolo delle probabilità. — Nouvelle interprétation de certains modèles stochastiques pour apprendre, THEODORESCU R., 153.

Calcolo numerico. — Su un procedimento di approssimazione secondo Cebyscev, APARO E., 311.

Chimica. — Struttura cristallina dei 2-4-6 ottatrieni-1:4,5:8 diolidi; isomeri *cis* e *trans*, ALLEGRA G., 197.

— Ricerche strutturalistiche sull' α -fenil- α -etil- α' -jodoglutarimide, BONAMICO M., COPPOLA F. e GIACOMELLO G., 764.

— Gruppi di ripetizione a catena dei polimeri lineari cristallini, CORRADINI P., 632.

— Spettro infrarosso dell'argento metile deuterato, COSTA G. e DE ALTI G., 627.

— Decomposizione termica del rame metile in alcool metilico, COSTA G. e DE ALTI G., 845.

— Film monomolecolari di tributilfosfato su soluzioni di nitrati, FERRONI E. e FICALBI A., 207.

— Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni, FERRONI E. e GABRIELLI G., 371.

— Su una possibile approssimazione elettrostatica alla struttura del ferrocene e dei suoi analoghi, FURLANI C., 836.

— Struttura cristallina della poliacetaldeide isotattica, NATTA G., CORRADINI P., BASSI I. W., 284.

— Polimerizzazione stereospecifica di trans-alchenil eteri, NATTA G., FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. e GANIS P., 442.

— Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica, NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., CHINI P. e BASSI I. W., 8.

— Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica, NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., VALVASSORI A. e BASSI I. W., 18.

— Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica, NATTA G., PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M., e ZAMBELLI A., 539.

— Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico, NATTA G., PORRI L., CORRADINI P., MORERO D. e BORCHI I., 452.

- Chimica.** — Polimeri isotattici del vinilciclopropano, NATTA G., SIANESI D., MORERO D., BASSI I. W. e CAPORICCIO G., 551.
- Comportamento crioscopico dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in soluzione di alluminio-triisobutile, PINO P., LARDICCI L. e LORENZI G. P., 375.
- Chimica biologica.** — Determinazione della Trifosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato, ROSSI-FANELLI A., OLIVO F., FASELLA P. e RIVA F., 559.
- Chimica degli insetti.** — Sul secreto odoroso del Formicide *Myrmecaria natalensis* Fred, GRÜNANGER P., QUILICO A. e PAVAN M., 293.
- Chimica fisica.** — Spettri elettronici delle azone; transizioni $n-\pi'$, FAVINI G. e SIMONETTA M., 57.
- Comportamento vibrazionale del gruppo SCN in alcuni composti inorganici semplici e complessi, PECILE C., GIACOMETTI G. e TURCO A., 189.
- Chimica inorganica.** — Alogenuri idrazinici di Rh^{III}. — I parte. Cloruri diamagnetici, CAMBI L. e DUBINI PAGLIA E., 770.
- Chimica organica.** — Attrattilina e attrattiligenina, AJELLO T., PIOZZI F., QUILICO A. e SPRIO V., 545.
- Un nuovo tipo di eterociclo solforato, BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., 646.
- Decarbossilazione di 1-2-4-osodiazoloni-5. Sintesi di binzimidazoli. Nota II, BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., 824.
- Sui β -clorovinilalchilcarbinoli, GRÜNANGER P. e LANDONE A., 664.
- Ossidazione di indoli 2-sostituiti con tetrossido d'osmio, PIOZZI F. e CECERE M., 639.
- Poliisossazoli, RICCA A. e GAUDIANO G., 211.
- Sintesi dell'1-Aminobenzotriazolo, TRAVE R. e BIANCHETTI G., 652.
- Sintesi di cicloalchen-1-il-etilamine, TRAVE R. e BIANCHETTI G., 814.
- Citologia vegetale.** — Osservazione sulle infrastrutture dei cloroplasti di *Selaginella helvetica*, GEROLA F. M. e DASSÙ G., 76.
- Ricerche sulla infrastruttura e sull'evoluzione dei cromocloroplasti di *Selaginella helvetica*, GEROLA F. M., DASSÙ G. e CRISTOFORI F., 73.
- Commemorazioni.** — Commemorazione del Socio Francesco Pentimalli, CALIFANO L., 254.
- Commemorazione del Corrispondente Luigi Brusotti, CHISINI O., 731.
- Commemorazione del Socio Luigi Lombardi, GRAFFI D., 119.
- Commemorazione del Socio Carlo Mazetti, MALQUORI G., 417.
- Comunicazioni varie**, 269, 421, 738, 945.
- Congressi**, 423.
- Cristallografia.** — Armonicità orbitali e di coordinazione, PANICHI U., 564.

E

Elettrochimica. — Elettrodi ad HCN su metalli nobili, PAGLIA DUBINI E. e PADULA E., 63.

— Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cadmio, PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A., 139.

— Sovratensione di idrogeno su monocristalli di bismuto. PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A., 777.

— Comportamento elettrodico di monocristalli di bismuto, POLI G. RIVOITA B. e LA VECCHIA A., 219.

Embriologia. — Ulteriori ricerche sperimentali sulla formazione della bocca in *Discoglossus pictus*, FAGONE A., 249.

— Sviluppo e differenziamento delle gonadi in girini di Rana dalmatina ipofisectomizzati, SABBADIN A., 691.

Entomologia. — Particolare costituzione degli organi genitali esterni nei maschi dei Betidi (Insecta-Ephemeroidea), GRANDI M., 86.

Equazioni differenziali. — Sulla stabilità uniforme e asintotica uniforme in prima approssimazione, SANTORO P., 336.

F

Fisica. — Applicazione del modello statistico a processi fotonucleari multipli, COSTA S., 179.

— Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota I, ZIN G., 183.

— Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota II, ZIN G., 368.

Fisica matematica. — Ancora sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico, DE SOCIO M., 622.

Fisica matematica. — Sul teorema di unicità per le equazioni della propagazione del calore per convezione naturale, ZOLI A. M., 173.

Fisica nucleare. — Principio di scambio nel cronotopo, PANNARIA F., 618.

Fisiologia. — Le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio, AGNOLI G. C. e COTTI E., 483.

Forma e parametri degli elettrogrammi registrati dalla parete ventricolare del cuore di Coniglio, AGNOLI G. C. e COTTI E., 700.

— Elettromiografia del diaframma nell'uomo in relazione al flusso aereo ed al volume polmonare, AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., 230.

— Elettromiografia del diaframma durante sforzi inspiratori, espiratori ed espulsivi, AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., 396.

— Elettromiografia del diaframma e pressione transdiaframmatica durante la tosse, lo sternuto ed il riso, AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., 493.

— Risposte ottenute da motoneuroni spinali di Rana per la stimolazione iterativa di porzioni diverse della membrana cellulare, FADIGA E. e BROOKHART J. M., 95.

— Modificazioni dell'eccitabilità degli efferenti in un nervo misto provocate dalla sezione delle radici sensitive e motorie, GUALTIEROTTI T., DECANDIA M. e CERMELLI R., 921.

— La curva di dissociazione del sangue per l'O₂. Determinazione delle costanti di dissociazione del gruppo acidico O₂ sensibile dell'emoglobina e l'effetto Bohr, MARGARIA R., MARCHI S. e ROSSI L., 304.

— La curva di dissociazione del sangue per l'O₂. Determinazione delle costanti di equilibrio delle reazioni di combinazione dell'Hb con l'O₂, MARGARIA R., ROSSI L. e MARCHI S., 581.

— Azione dell'insulina sull'iperglicemia da lesione spinale nel coniglio, PINNA G. e SOLINAS F., 917.

— Localizzazione delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato, POMPEIANO O., 99.

— Organizzazione somatotopica delle risposte estensorie alla stimolazione elettrica

del nucleo interposito nel Gatto decerebrato, POMPEIANO O., 490.

Fisiologia. — Risposte posturali localizzate alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters, POMPEIANO O., 705.

— Tolleranza all'insulina nei conigli con lesioni spinali, SOLINAS F. e PINNA G., 926.

Fisiologia degli Insetti. — Osservazioni sui grassi degli Insetti, MARCUZZI G., 497.

Fisiologia vegetale. — Ricerche sulla germinazione scalare dei semi di *Xanthium italicum* Moretti, CAPPELLETTI C., 572.

— Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. — IV. Dimostrazione dell'esistenza, nella radice, di auxine e di sostanze che, combinandosi con le auxine, ne inibiscono l'azione, TREZZI F., VACCARI E. e FIORETTI A., 677.

— Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. — XXV. Azione dell'acido deidroascorbico su crescita e respirazione, TUA C. e MARRÈ E., 910.

G

Genetica. — Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. — I. Il problema ed i metodi. Fluttuazioni stagionali dei livelli di glucosio-6-fosfato-deidrogenasi in Sardegna. Interazione con la talassemia al livello fisiologico, ADINOLFI M., BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A. G. e SINISCALCO M., 716.

— Dati sulla genetica dei gruppi gamma-globulinici nell'Uomo. Nota II, ADINOLFI M., MARONE A., OLIVELLI F., POLOSA P. e SINISCALCO M., 390.

— Conferma della variabilità dei genotipi sessuali nel Polichete ermafrodita *Ophryotrocha puerilis siberti*, BACCI G. e BORTESI O., 92.

— Prime osservazioni sulla genetica e l'ecologia di popolazioni sperimentali del copepode *Tisbe reticulata*, BATTAGLIA B. e LAZZARETTO I., 502.

— Osservazioni sul comportamento di alcuni dominanti letali in popolazioni artificiali di *Drosophila melanogaster*. — II. Variazioni dell'eterosi a seconda della costituzione genetica, CARFAGNA M., SOLIMA A., CIOFFI E. e VIRZO A., 707.

— Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. — II. Dati familiari. Associazione genica con il daltonismo, SINISCALCO

CO M., MOTULSKY G., LATTE B. e BERNINI L., 903.

Geodesia. — Sulla determinazione del coefficiente di torsione della bilancia di Eötvös. Nuovo procedimento, NORINELLI A., 807.

Geologia. — Il traforo del Monte Bianco; prime osservazioni geologiche sul tratto dall'imbocco italiano alla progressiva 1300, BAGGIO P., ELTER G. e MALARODA R., 470.

— Sull'estensione dei plutoni granitici nel Karakorum e nell'Hindu Kush (Asia Centrale), DESIO A., 783.

— Sulla presenza del Giurassico fossilifero in Valle Shaksgam. (Karakorum-Himalaya), DESIO A. e FANTINI N., 301.

— Brevi considerazioni sulla tettonica del Macigno di Bobbio (Appennino Piacentino), MUTTI E., 69.

— Sui porfiroidi nel Gotlandiano del Gerrei (Sardegna), POMESANO CHERCHI A., 670.

— Sintesi tettonica del gruppo montuoso della Costabella-Valfredda-Ombretta (Dolomiti occidentali), ROSSI D., 382.

— Nuovi studi tettonici nella Valle del Vaiont e zone limitrofe, SEMENZA E., 223.

— Il Cretaceo subbrianzone di dell'alta Val Grande (Alpi Marittime), ZAPPI L., 876.

Geometria. — Piani grafici algebrici reali, desarguesiani o meno, ANDREATTA A., 350.

— Movimenti speciali in una varietà a connessione tensoriale dotata di trasporto assoluto, COSSU A., 156.

— Sulle ovali in un piano proiettivo sopra un corpo finito, COSSU A., 342.

— Un teorema di Lefschetz sulle intersezioni complete, GHERARDELLI F., 610.

— Formes différentielles quadratiques et courbures en géométrie projective, MIHAILESCU T., 165.

— Una nuova classe di quasicorpi, PANNELLA G., 44.

— Sopra una caratterizzazione della sfera, SABAN G., 345.

— Sull'elemento lineare proiettivo di una congruenza di rette nello spazio a cinque dimensioni, TERRACINI A., 3.

Geometria algebrica. — Sopra una relazione fondamentale fra taluni importanti caratteri di una varietà algebrica, SEVERI F., 527.

M

Magnetofluidodinamica. — Sull'equilibrio adiabatico magneto-dinamico di una massa fluida gassosa gravitante, in rotazione non uniforme, AGOSTINELLI C., 278.

— Sulle superficie d'onda in magnetofluidodinamica. Nota I, AGOSTINELLI C., 746.

Magneto-idrodinamica. — Sulla instabilità magneto gravitazionale di un mezzo compressibile non uniforme con rotazione anche non uniforme, PACHOLCZYK A. G., 357.

Matematica. — Dimostrazione della rappresentabilità di una falda di superficie mediante serie precedenti per le potenze fratte di due variabili, CHISINI O., 439.

— Sul numero delle soluzioni di un qualsiasi sistema di equazioni algebriche sopra un campo finito, SEGRE B., 271.

Meccanica. — Possibilità di considerare un simbolo fondamentale in più nell'analisi dimensionale, FAGGIANI D., 787.

— Influenza del taglio nella dinamica e nella statica delle piastre sottili. Nota I, VOLTERRA E., 794.

Mineralogia. — Ulteriori osservazioni sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro (Appennino Emiliano), ALIETTI A., 893.

O

Opere pervenute in dono all'Accademia, 129, 270, 425, 526, 742, 947.

P

Paleontologia. — Nuova specie di Bolivina nel Tortoniano del Veneto, PROTO DECIMA F., 889.

— Alcuni aspetti della fauna triassica a Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali. Nota preliminare, TACOLI LUCCHI M. L., 674.

Personale accademico, 125, 266, 420, 522, 737, 943.

Petrografia. — La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso. — Nota III. Le rocce femiche, CALLEGARI E. e MONESE A., 883.

Premi in corso di assegnazione presso l'Accademia Nazionale dei Lincei, 427.

Presentazione di libri, 125, 266, 421, 522, 738, 946.

Presentazione di Note e Memorie, 128, 268, 423, 525, 740, 943.

R

Radiochimica. — Distribuzione degli atomi radioattivi in molecole organiche marcate per scambio con tritio gassoso. Nota III, CACACE F., CIRANNI E. e CIRANNI G., 865.

Relazioni di Commissioni, 128

S

Strutturistica chimica. — Struttura cristallina del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico, BRUFANI M., DURANTI D., GIACOMELLO G. e ZAMBONELLI L., 758.

— Sulla struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina, VACIAGO A., 851.

T

Temi di discussione, 944.

Teoria dei numeri. — Sulle funzioni analitiche numerico-integrali, PELLEGRINO F., 32.

Teoria dei numeri. — Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali, PELLEGRINO F., 144.

— Sul coniugato mod m di un numero intero, PELLEGRINO F., 318.

Z

Zoologia. — Sulla realizzazione di metodi allo iodato di potassio per la colorazione delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene, CATTANEO L., 509.

— Studio delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di *Musca domestica* L., CECERE F., 899.

— Gonocorismo stabile, gonocorismo labile ed ermafroditismo in Asteroidi dell'Atlantico e del Mediterraneo, COGNETTI G. e DELAVAUULT R., 82.

— Contributo alla conoscenza della innervazione del canale alimentare di *Sepia officinalis*, GRAZIADEI P., 79.

— Primi dati sulla innervazione delle ghiandole salivari anteriori in *Sepia officinalis*, GRAZIADEI P., 507.

— Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di *Sepia officinalis*, GRAZIADEI P., 686.

— Citotassonomia del genere *Ophryotrocha* (Annelida, Polichaeta), PARENTI U., 386.

INDICI DEI FASCICOLI

FASCICOLO I.

GENNAIO 1960.

NOTE DI SOCI

TERRACINI A., Sull'elemento lineare proiettivo di una congruenza di rette nello spazio a cinque dimensioni	Pag.	3
NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., CHINI P. e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici dell'aldeide acetica (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	»	8
NATTA G., MAZZANTI G., CORRADINI P., VALVASSORI A. e BASSI I. W., Alti polimeri lineari isotattici di aldeidi superiori all'acetica (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	»	18
SAVELLI R., Manifestazioni di pedogenesi ed effetti di denutrizione in <i>Cucurbita Pepo</i>	»	27

NOTE PRESENTATE DA SOCI

PELLEGRINO F., Sulle funzioni analitiche numerico-integrali (pres. dal Socio <i>F. Severi</i>)	»	32
KRZYŻAŃSKI M., Sur l'allure asymptotique des solutions des problèmes de Fourier relatifs à une équation linéaire parabolique (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	»	37
PANELLA G., Una nuova classe di quasicorpi (pres. dal Socio <i>E. Bompiani</i>)	»	44
TORELLI M., Fotometria fotografica della penombra durante l'eclisse di luna del 13-14 maggio 1957 (pres. dal Corrisp. <i>M. Cimino</i>)	»	50
FAVINI G. e SIMONETTA M., Spettri elettronici delle azine: transizioni $n - \pi'$ (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	»	57
PAGLIA DUBINI E. e PADULA E., Elettrodi ad HCN su metalli nobili (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	»	63
MUTTI E., Brevi considerazioni sulla tettonica del Macigno di Bobbio (Appennino Piacentino) (pres. dal Corrisp. <i>A. Desio</i>)	»	69
GEROLA F. M., DASSÙ G. e CRISTOFORI F., Ricerche sulla infrastruttura e sull'evoluzione dei cromocloroplasti di <i>Selaginella helvetica</i> . (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	»	73
GEROLA F. M. e DASSÙ G., Osservazione sulle infrastrutture dei cloroplasti di <i>Selaginella helvetica</i> (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	»	76
GRAZIADEI P., Contributo alla conoscenza della innervazione del canale alimentare di <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	»	79
COGNETTI G. e DELAVALT R., Gonocorismo stabile, gonocorismo labile ed ermafroditismo in Asteroidi dell'Atlantico e del Mediterraneo (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	»	82
GRANDI M., Particolare costituzione degli organi genitali esterni nei maschi dei Betidi (Insecta - Ephemeroidea) (pres. dal Socio <i>G. Grandi</i>)	»	86

BACCI G. e BORTESI O., Conferma della variabilità dei genotipi sessuali nel Polichete ermafrodita <i>Ophryotrocha puerilis siberti</i> (pres. dal Socio G. Cotronei)	Pag.	9
FADIGA E. e BROOKHART J. M., Risposte ottenute da motoneuroni spinali di Rana per la stimolazione iterativa di porzioni diverse della membrana cellulare (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	»	95
POMPEIANO O., Localizzazione delle risposte flessorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	»	99
BAFFONI G. M., Variazioni dell'attività mitotica e modificazioni cellulari nel prosencefalo e nel mesencefalo di larve di Anfibi anuri trattate con ormone tiroideo (pres. dal Corresp. A. Stefanelli)	»	102
FRANCESCHINI M., Caratteri citologici e proprietà biologiche delle cellule dell'epitelio pigmentato dell'iride e della retina in coltura (pres. dal Socio G. Levi)	»	108
MINGANTI A., Lo sviluppo di andromerogoni ibridi <i>Ascidella aspersa</i> (♀) <i>Phallusia mamillata</i> ♂ (pres. dal Socio G. Cotronei)	»	111
NOTARNICOLA L., Correlazioni tra sistema nervoso ed arti in <i>Bufo vulgaris</i> . Esperienze di asportazione e di successivo trapianto ortotopico di un arto (pres. dal Socio G. Cotronei)	»	115

COMMEMORAZIONI

GRAFFI D., Commemorazione del Socio Luigi Lombardi	»	119
Personale accademico	»	125
Presentazione di libri	»	125
Presentazione di Note e Memorie	»	128
Relazioni di Commissioni	»	128
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 16 gennaio 1960	»	129

FASCICOLO 2.

FEBBRAIO 1960.

PICONE M., Su un criterio sufficiente in un classico problema di calcolo delle variazioni	Pag.	131
PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A., Sovratensione di idrogeno su monocristalli di cadmio (pres. dal Corresp. R. Piontelli)	»	139

NOTE PRESENTATE DA SOCI

PELLEGRINO F., Un teorema sulle funzioni analitiche numerico-integrali (pres. dal Socio F. Severi)	»	144
AMERIO L., Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota I (pres. dal Socio M. Picone)	»	147

THEODORESCU R., Nouvelle interprétation de certains modèles stochastiques pour apprendre (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	Pag. 153
COSSU A., Movimenti speciali in una varietà a connessione tensoriale dotata di trasporto assoluto (pres. dal Socio <i>E. Bompiani</i>)	» 156
MIHAILESCU T., Formes différentielles quadratiques et courbures en géométrie projective (pres. dal Socio <i>E. Bompiani</i>)	» 165
COLOMBO G., Sui satelliti del sistema Terra-luna (pres. dal Corrisp. <i>G. Righini</i>)	» 169
ZOLI A. M., Sul teorema di unicità per le equazioni della propagazione del calore per convezione naturale (pres. dal Corrisp. <i>D. Graffi</i>)	» 173
COSTA S., Applicazione del modello statistico a processi fotonucleari multipli (pres. dal Corrisp. <i>R. Deaglio</i>)	» 179
ZIN G., Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota I (pres. dal Socio <i>E. Perucca</i>)	» 183
PECILE C., GIACOMETTI G. e TURCO A., Comportamento vibrazionale del gruppo SCN in alcuni composti inorganici semplici e complessi (pres. dal Corrisp. <i>G. Semeraro</i>)	» 189
ALLEGRA G., Struttura cristallina dei 2-4-6 ottatrieni-1:4,5:8 diolidi; isomeri <i>cis</i> e <i>trans</i> (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 197
FERRONI E. e FICALBI A., Film monomolecolari di tributilfosfato su soluzioni di nitrati (pres. dal Socio <i>V. Caglioti</i>)	» 207
RICCA A. e GAUDIANO G., Poliisossazoli (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 211
POLI G., RIVOLTA B. e LA VECCHIA A., Comportamento elettrodico di monocristalli di bismuto (pres. dal Corrisp. <i>R. Piontelli</i>)	» 219
SEMENZA E., Nuovi studi tettonici nella Valle del Vaiont e zone limitrofe (pres. dal Corrisp. <i>P. Leonardi</i>)	» 223
AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., Elettromiografia del diaframma nell'uomo in relazione al flusso aereo ed al volume polmonare (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	Pag. 230
CHIEFFI G., SINISCALCO M. e ADINOLFI M., Modificazioni del comportamento elettroforetico dell'emoglobina durante la metamorfosi di <i>Rana esculenta</i> (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 233
PENSO G. e ORTALI V., Azione inapparente degli antibiotici su alcuni germi così detti resistenti, rivelabile con i fagi, e sinergismo antibiotico-fago (pres. dal Corrisp. <i>D. Marotta</i>)	» 236
PIMPINELLI G., Attività catalasica prima e dopo la fecondazione in uova di <i>Paracentrotus lividus</i> (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 238
ROSSI A. e CATALDI E., Sulla determinazione e morfogenesi dell'abbozzo cardiaco della <i>Rana esculenta</i> (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	» 241
VATOVA A., Sulla produttività dell'Alta laguna veneta (pres. dal Socio <i>A. Ghigi</i>)	» 246
FAGONE A., Ulteriori ricerche sperimentali sulla formazione della bocca in <i>DiscoGLOSSUS pictus</i> (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 249

COMMEMORAZIONI

CALIFANO L., Commemorazione del Socio Francesco Pentimalli	» 254
Personale accademico	» 266
Presentazione di libri	» 266
Presentazione di Note e Memorie	» 268
Comunicazioni varie	» 269
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 13 febbraio 1960	» 270

FASCICOLO 3.

MARZO 1960.

NOTE DI SOCI

SEGRE B., Sul numero delle soluzioni di un qualsiasi sistema di equazioni algebriche sopra un campo finito	Pag. 271
AGOSTINELLI C., Sull'equilibrio adiabatico magneto-dinamico di una massa fluida gassosa gravitante, in rotazione non uniforme	» 278
NATTA G., CORRADINI P., BASSI I. W., Struttura cristallina della poliacetaldeide isotattica (pres. dal Socio G. Natta)	» 284
GRÜNANGER P., QUILICO A. e PAVAN M., Sul secreto odoroso del Formicida <i>Myrmecaria natalensis</i> Fred (pres. dal Socio A. Quilico).	» 293
DESIO A. e FANTINI N., Sulla presenza del Giurassico fossilifero in Valle Shaks-gam. (Karakorum-Himalaya) (pres. dal Corrisp. A. Desio)	» 301
MARGARIA R., MARCHI S. e ROSSI L., La curva di dissociazione del sangue per l'O ₂ . Determinazione delle costanti di dissociazione del gruppo acidico O ₂ sensibile dell'emoglobina e l'effetto Bohr (pres. dal Socio R. Margaria). . .	» 304

NOTE PRESENTATE DA SOCI

APARO E., Su un procedimento di approssimazione secondo Cebyscev (pres. dal Socio M. Picone).	» 311
PELLEGRINO F., Sul coniugato mod m di un numero intero (pres. dal Socio F. Severi)	» 318
AMERIO L., Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota II (pres. dal Socio M. Picone)	» 322
KÓSA A., Conditions nécessaires se rapportant aux problèmes discontinus d'ordre supérieur dans le calcul des variations (pres. dal Socio M. Picone). . .	» 328
AVANTAGGIATI A., Su un problema al contorno per un sistema ellittico di equazioni lineari alle derivate parziali del prim'ordine in tre variabili (pres. dal Corrisp. C. Miranda)	» 332
SANTORO P., Sulla stabilità uniforme e asintotica uniforme in prima approssimazione (pres. dal Socio G. Sansone)	» 336
COSSU A., Sulle ovali in un piano proiettivo sopra un corpo finito (pres. dal Socio B. Segre)	» 342
SABAN G., Sopra una caratterizzazione della sfera (pres. dal Socio B. Segre). .	» 345
ANDREATTA A., Piani grafici algebrici reali, desarguesiani o meno (pres. dal Socio B. Segre)	» 350
PACHOLCZYK A. G., Sulla instabilità magneto gravitazionale di un mezzo compressibile non uniforme con rotazione anche non uniforme (pres. dal Corrisp. C. Agostinelli)	» 357
BALLARIO M. C., Sulla variazione dell'area apparente dei brillamenti cromosferici in funzione della loro posizione sulla superficie solare (pres. dal Corrisp. G. Righini)	» 364
ZIN G., Sui fondamenti dell'elettrodinamica. Nota II (pres. dal Socio E. Perrucca)	» 368
FERRONI E. e GABRIELLI G., Determinazione della temperatura di transizione nei polietileni (pres. dal Socio G. Natta)	» 371

PINO P., LARDICCI L. e LORENZI G. P., Comportamento crioscopico dell'eterato del (+)tris-[(S)-2-metil-butil]-alluminio in soluzione di alluminio-triisobutile (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>).	Pag. 375
ROSSI D., Sintesi tettonica del gruppo montuoso della Costabella-Valfredda-Ombretta (Dolomiti occidentali) (pres. dal Corrisp. <i>P. Leonardi</i>).	» 382
PARENTI U., Citotassonomia del genere <i>Ophryotrocha</i> (Annelida, Polichaeta) (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 386
ADINOLFI M., MARONE A., OLIVELLI F., POLOSA P. e SINISCALCO M., Dati sulla genetica dei gruppi gamma-globulinici nell'Uomo. Nota II (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 390
AGOSTONI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., Elettromiografia del diaframma durante sforzi inspiratori, espiratori ed espulsivi (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 396
LIOTTI F. S., Ulteriore contributo allo studio del comportamento di meristemi radicali in esperienze di centrifugazione (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 399
BERTOLINI B. e IERADI L. A., Rigenerazione dell'arto nel Tritone, dopo resezione del midollo spinale (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>).	» 403
PENSO G. e RAVAIOLI L., Tripsinizzazione e specificità di specie (pres. dal Corrisp. <i>D. Marotta</i>)	» 409
BAFFONI G. M. e CASTIGLIONE M. L., Osservazioni sulla istogenesi dell'apparato digerente in Uccelli a prole inetta ed a prole precoce (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	» 411

COMMEMORAZIONI

MALQUORI G., Commemorazione del Socio Carlo Mazzetti	» 417
Personale accademico	» 420
Comunicazioni varie	» 421
Presentazione di libri	» 421
Presentazione di Note e Memorie	» 423
Congressi	» 423
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 12 marzo 1960	» 425
Premi in corso di assegnazione presso l'Accademia Nazionale dei Lincei	» 427

FASCICOLO 4.

APRILE 1960.

NOTE DI SOCI

CHISINI O., Dimostrazione della rappresentabilità di una falda di superficie mediante serie procedenti per le potenze fratte di due variabili	Pag. 439
NATTA G., FARINA M., PERALDO M., CORRADINI P., BRESSAN G. e GANIS P., Polimerizzazione stereospecifica di transalchenil eteri (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 442
NATTA G., PORRI L., CORRADINI P., MORERO D. e BORGHI I., Idrogenazione dei polibutadieni cristallini 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>).	» 452

NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Quasi-periodicità degli integrali ad energia limitata dell'equazione delle onde, con termine noto quasi-periodico. Nota III (pres. dal Socio <i>M. Picone</i>)	» 461
--	-------

TREVISAN G., Un teorema di stabilità per le equazioni differenziali lineari del secondo ordine (pres. dal Corrisp. <i>G. Scorza Dragoni</i>)	Pag. 467
BAGGIO P., ELTER G. e MALARODA R., Il traforo del Monte Bianco; prime osservazioni geologiche sul tratto dall'imbocco italiano alla progressiva 1300 (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i>)	» 470
SIGNORINI CHIMENTI R., Come si stabilisce l'accrescimento definito negli apici delle pine maschili in <i>Pinus pinea</i> L. (pres. dal Corrisp. <i>E. Francini Corti</i>)	» 477
AGNOLI G. C. e COTTI E., Le correnti di azione che si generano nel miocardio ventricolare del cuore di Coniglio (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 483
POMPEIANO O., Organizzazione somatotopica delle risposte estensorie alla stimolazione elettrica del nucleo interposito nel Gatto decerebrato (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	» 490
AGOSTINI E., SANT'AMBROGIO G. e DEL PORTILLO CARRASCO H., Elettromiografia del diaframma e pressione transdiaframmatica durante la tosse, lo sternuto ed il riso (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 493
MARCUZZI G., Osservazioni sui grassi degli Insetti (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 497
BATTAGLIA B. e LAZZARETTO I., Prime osservazioni sulla genetica e l'ecologia di popolazioni sperimentali del copepode <i>Tisbe reticulata</i> (pres. dal Corrisp. <i>U. D'Ancona</i>)	» 502
GRAZIADEI P., Primi dati sulla innervazione delle ghiandole salivari anteriori in <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	» 507
CATTANEO L., Sulla realizzazione di metodi allo iodato di potassio per la colorazione delle cellule ad adrenalina e delle cellule a nor-adrenalina della midollare del surrene (pres. dal Socio <i>A. Pensa</i>)	» 509
BAFFONI G. M., Ulteriori osservazioni sulla morfogenesi del cervelletto. Confronto tra due Uccelli a prole atta con diversa velocità di sviluppo (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	» 513
FISCHIAROLO G., La formazione di cellule germinali negli Anfib anuri dopo distruzione di blastomeri vegetativi della blastula (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 510
Personale Accademico	» 522
Presentazione di libri	» 522
Presentazione di Note e Memorie	» 525
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 9 aprile 1960	» 526

FASCICOLO 5.

MAGGIO 1960.

NOTE DI SOCI

SEVERI F., Sopra una relazione fondamentale fra taluni importanti caratteri di una varietà algebrica	Pag. 527
NØRLUND N. E., Sur la convergence de certaines séries de facultés	» 532
NATTA G., PASQUON I., CORRADINI P., PERALDO M., PEGORARO M. e ZAMBELLI A., Alti polimeri lineari del propilene aventi struttura sindiotattica (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 539
AJELLO T., PIOZZI F., QUILICO A. e SPRIO V., Attrattilina e attrattiligenina (pres. dal Socio <i>A. Quilico</i>)	» 545
NATTA G., SIANESI D., MORERO D., BASSI I. W. e CAPORICCIO G., Polimeri isotattici del vinilciclopropano (pres. dal Socio <i>G. Natta</i>)	» 551

ROSSI-FANELLI A., OLIVO F., FASELLA P. e RIVA F., Determinazione della Tri-fosfotiamina e degli altri esteri fosforici della tiamina nel fegato (pres. dal Corrisp. A. Rossi-Fanelli)	Pag. 559
PANICHI U., Armonicità orbitali e di coordinazione	» 564
CAPPELLETTI C., Ricerche sulla germinazione scalare dei semi di <i>Xanthium itali-cum</i> Moretti	» 572
MARGARIA R., ROSSI L. e MARCHI S., La curva di dissociazione del sangue per l'O ₂ . Determinazione delle costanti di equilibrio delle reazioni di com-binazione dell'Hb con l'O ₂ (pres. dal Socio R. Margaria)	» 581
COLOSI G., Il valore filogenetico della selezione naturale	» 587
SERGI S., Saggio radiografico di caratteristiche morfologiche del cranio neander-taliano Circeo I. - Nota preliminare	» 594

NOTE PRESENTATE DA SOCI

AMERIO L., Sull'integrazione delle funzioni quasi-periodiche a valori in uno spa-zio hilbertiano (pres. dal Socio M. Picone)	» 600
ROSATI F., Sui momenti, rispetto alle funzioni peso e^{-x} ed e^{-x^2} , di una fun-zione limitata (pres. dal Socio M. Picone)	» 604
GHERARDELLI F., Un teorema di Lefschetz sulle intersezioni complete (pres. dal Socio B. Segre).	» 610
PICCARDI G., Test chimico D ed attività solare (pres. dal Corrisp. G. Righini).	» 615
PANNARIA F., Principio di scambio nel cronotopo (pres. dal Socio F. Severi).	» 618
DE SOCIO M., Ancora sul fronte di un'onda elettromagnetica in un gas ionizzato soggetto ad un campo magnetico (pres. dal Corrisp. D. Graffi).	» 622
COSTA G. e DE ALTI G., Spettro infrarosso dell'argento metile deuterato (pres. dal Socio V. Caglioti)	» 672
CORRADINI P., Gruppi di ripetizione a catena dei polimeri lineari cristallini (pres. dal Socio G. Natta)	» 632
PIOZZI F. e CECERE M., Ossidazione di indoli 2-sostituiti con tetrossido d'osmio (pres. dal Socio A. Quilico)	» 639
BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., Un nuovo tipo di eterociclo solforato (pres. dal Socio L. Cambi)	» 646
TRAVERE R. e BIANCHETTI G., Sintesi dell'1-Aminobenzotriazolo (pres. dal Socio L. Cambi)	» 652
GRÜNANGER P. e LANDONE A., Sui β -clorovinilalchilcarbinoli (pres. dal Socio A. Quilico)	» 664
POMESANO CHERCHI A., Sui porfiroidi nel Gotlandiano del Gerrei (Sardegna) (pres. dal Corrisp. S. Vardabasso)	» 670
TACOLI LUCCHI M. L., Alcuni aspetti della fauna triassica a Foraminiferi degli strati di S. Cassiano, Alpi Orientali. Nota preliminare (pres. dal Corrisp. L. Trevisan)	» 674
TREZZI F., VACCARI E. e FIORETTI A., Ricerche sulla fisiologia della crescita della radice. - IV. Dimostrazione dell'esistenza, nella radice, di auxine e di so-stanze che, combinandosi con le auxine, ne inibiscono l'azione (pres. dal Socio S. Tonzig)	» 677
GRAZIADEI P., Osservazioni sulla struttura delle cellule nervose nel ganglio stellato di <i>Sepia officinalis</i> (pres. dal Socio A. Pensa)	» 686
SABBADIN A., Sviluppo e differenziamento delle gonadi in girini di Rana dal-matina ipofisectomizzati (pres. dal Corrisp. U. D'Ancona)	» 691
CORRENTI V., Il nuovo modello del «Malachistometro» (pres. dal Socio S. Sergi).	» 696
AGNOLI G. C. e COTTI E., Forma e parametri degli elettrogrammi registrati dalla parete ventricolare del cuore di Coniglio (pres. dal Socio G. C. Pupilli)	» 700

POMPEIANO O., Risposte posturali localizzate alla stimolazione stereotassica del nucleo di Deiters (pres. dal Socio <i>G. C. Pupilli</i>)	Pag. 705
CARFAGNA M., SOLIMA A., CIOFFI E. e VIRZO A., Osservazioni sul comportamento di alcuni dominanti letali in popolazioni artificiali di <i>Drosophila melanogaster</i> . - II. Variazioni dell'eterosi a seconda della costituzione genetica (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>).	» 707
ADINOLFI M., BERNINI L., CARCASSI U., LATTE B., MOTULSKY A. G. e SINISCALCO M., Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. - I. Il problema ed i metodi. Fluttuazioni stagionali dei livelli di glucoso-6-fosfato-deidrogenasi in Sardegna. Interazione con la talassemia al livello fisiologico (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 716
CAPANNA E., Alcune osservazioni sulla morfogenesi cerebellare nel Ratto (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	727

COMMEMORAZIONI

CHISINI O., Commemorazione del Corrispondente Luigi Brusotti	» 731
Personale accademico	» 737
Comunicazioni varie	» 738
Presentazione di libri	» 738
Presentazione di Note e Memorie	» 740
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 14 maggio 1960	» 742

FASCICOLO 6.

GIUGNO 1960.

NOTE DI SOCI

PICONE M., Ancora sullo spettro in un parametro da cui dipendono certe equazioni integrali lineari	Pag. 743
AGOSTINELLI C., Sulle superficie d'onda in magnetofluidodinamica. Nota I . . .	» 746
NOBILE V., Sul calcolo delle orbite planetarie. Nuova impostazione del problema e determinazione diretta della soluzione unica che questo ammette. Nota I . .	» 751
BRUFANI M., DURANTI D., GIACOMELLO G. e ZAMBONELLI L., Struttura cristallina del bromidrato dell'estere etilico dell'acido 1-metil, 4-fenil piperidin 4-carbossilico (pres. dal Corrisp. <i>G. Giacomello</i>)	» 758
BONAMICO M., COPPOLA F. e GIACOMELLO G., Ricerche strutturalistiche sull' α fenil- α -etil- α' -jodoglutarimmide (pres. dal Corrisp. <i>G. Giacomello</i>)	» 764
CAMBI L. e DUBINI PAGLIA E., Alogenuri idrazinici di Rh ^{III} . - I Parte. Cloruri diamagnetici (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 770
PIONTELLI R., PERALDO BICELLI L. e LA VECCHIA A., Sovratensione di idrogeno su monocristalli di bismuto (pres. dal Corrisp. <i>R. Piontelli</i>)	» 773
DESIO A., Sull'estensione dei plutoni granitici nel Karakorum e nell'Hindu Kush (Asia Centrale).	» 783

NOTE PRESENTATE DA SOCI

FAGGIANI D., Possibilità di considerare un simbolo fondamentale in più nell'analisi dimensionale (pres. dal Socio <i>A. Signorini</i>)	» 787
VOLTERRA E., Influenza del taglio nella dinamica e nella statica delle piastre sottili. Nota I (pres. dal Socio <i>A. Signorini</i>)	» 794

MARINI M., Corrente supersonica linearizzata in un getto o in un tubo quasi cilindrico (pres. dal Socio <i>E. Pistolesi</i>)	Pag. 802
NORINELLI A., Sulla determinazione del coefficiente di torsione della bilancia di Eötvös. Nuovo procedimento (pres. dal Socio <i>P. Doré</i>)	» 807
TRAVERE R. e BIANCHETTI G., Sintesi di cicloalchen-1-il-etilamine (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 814
BACCHETTI T. e ALEMAGNA A., Decarbossilazione di 1-2-4-osodiazoloni-5. Sintesi di benzimidazoli. Nota II (pres. dal Socio <i>L. Cambi</i>)	» 824
FURLANI C., Su una possibile approssimazione elettrostatica alla struttura del ferrocene e dei suoi analoghi (pres. dal Socio <i>V. Caglioti</i>)	» 836
COSTA G. e DE ALTI G., Decomposizione termica del rame metile in alcool metilico (pres. dal Socio <i>V. Caglioti</i>)	» 845
VACIAGO A., Sulla struttura molecolare del sale potassico della benzilpenicillina (pres. dal Corrisp. <i>G. Giacomello</i>)	» 851
CACACE F., CIRANNI E. e CIRANNI G., Distribuzione degli atomi radioattivi in molecole organiche marcate per scambio con tritio gassoso. Nota III (pres. dal Corrisp. <i>G. Giacomello</i>)	» 865
ZAPPI L., Il Cretaceo subbrianzone diell'Alta Val Grande (Alpi Marittime) (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i>)	» 876
CALLEGARI E. e MONESE A., La distribuzione del sodio e del potassio nelle rocce del massiccio del Gran Paradiso. - Nota III. Le rocce femiche (pres. dal Socio <i>A. Bianchi</i>)	» 883
PROTO DECIMA F., Nuova specie di <i>Bolivina</i> nel Tortoniano del Veneto (pres. dal Socio <i>Gb. Dal Piaz</i>)	» 889
ALIETTI A., Ulteriori osservazioni sul minerale saponite-talco di Monte Chiaro (Appennino Emiliano) (pres. dal Corrisp. <i>P. Gallitelli</i>)	» 893
CECERE F., Studio delle amilasi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi di <i>Musca domestica</i> L. (pres. dal Socio <i>G. Cotronei</i>)	» 899
SINISCALCO M., MOTULSKY A. G., LATTE B. e BERNINI L., Indagini genetiche sulla predisposizione al favismo. - II. Dati familiari. Associazione genica con il daltonismo (pres. dal Corrisp. <i>G. Montalenti</i>)	» 903
TUA C. e MARRÉ E., Ricerche sulla fisiologia dell'acido ascorbico. - XXV. Azione dell'acido deidroascorbico su crescita e respirazione (pres. dal Socio <i>S. Tonzig</i>)	» 910
PINNA G. e SOLINAS F., Azione dell'insulina sull'iperglicemia da lesione spinale nel coniglio (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 917
GUALTIEROTTI T., DECANDIA M. e CERMELLI R., Modificazioni dell'eccitabilità degli efferenti in un nervo misto provocate dalla sezione delle radici sensitive e motorie (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 921
SOLINAS F. e PINNA G., Tolleranza all'insulina nei conigli con lesioni spinali (pres. dal Socio <i>R. Margaria</i>)	» 926
BUFFA P., CARAFOLI E. e MUSCATELLO U., Differenze metaboliche tra diaframma e muscolo grande dorsale del Ratto rivelate dall'intossicazione da fluoroacetato (pres. dal Socio <i>M. Aloisi</i>)	» 929
BAFFONI G. M., Osservazioni sul dimorfismo sessuale nel nucleo intercinetico dei tessuti somatici di alcuni Artropodi (pres. dal Corrisp. <i>A. Stefanelli</i>)	» 937
Personale Accademico	» 943
Presentazione di Note e Memorie	» 943
Temi di discussione	» 944
Comunicazioni varie	» 945
Presentazione di libri	» 946
Opere pervenute in dono all'Accademia presentate nella seduta del 7 giugno 1960	» 947
Indice per Autori	» 951
Indice per materie	» 958
Indici dei fascicoli	» 964

